Zur Kenntnis der Bildung von Anilen und deren Salzen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen.

Vorgelegt von

Eugen Klenk

aus Stuttgart.

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen

1929

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium des Deutschen Forschungsinstituts für Textilindustrie zu Reutlingen ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. H. Kauffmann, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, für das freundliche Entgegenkommen und die rege Anteilnahme meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstand des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer, für die freundliche Übernahme des Referates bestens zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550010_0157

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 6

Theoretischer Teil.

Die Konstitution der halochromen Verbindungen der Anile . 8

Der Einfluß der Substituenten auf die Bildung und die Farbe der halochromen Verbindungen 16

Chlorhydrate der Anile, die mehrere Moleküle Säure enhalten . 21

Die Hydrolyse der halochromen Verbindungen 24

Die Anilbildung 28

Der Einfluß der Substituenten auf die Anilbildung 31

Der Einfluß von Katalysatoren auf die Anilbildung 35

Die Farbe der Anile 36

Die Spaltung der Anile 37

Versuchsteil.

p-Aminobenzonitril 38

p-Nitrobenzonitril 39

Die Anile 39

Piperonal-p-nitranilin 40

p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-benzonitril 42

Anisal-p-amino-benzonitril 43

p-Nitro-benzal-p'-amino-benzonitril 44

m-Nitro-benzal-p-amino-benzonitril 45

o-Nitro-benzal-p-amino-benzonitril 46

p-Chlor-benzal-p'-amino-benzonitril 47

Cinnamal-p-amino- benzonitril 47

Anisal-p-nitranilin 48

2,4-Dimethoxy-benzal-p-anisidin 49

p-Chlor-benzal-p'-anisidin 50

p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin 51

Behinderte Anilbildungen 53

Die Chlorhydrate des p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-dimethyl-anilins 56

Chlorhydrate des Anisal-p-amino-dimethylanilins 57

Versuche zur Darstellung eines Chlorhydrates des p-Nitro-benzal-p'-amino-dimethylanilins 58

Vergleichende Spaltversuche mit HCl 59

Zusammenfassung 64

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt, um zu sehen, ob für die halochromen Verbindungen der Anile die Zusammenhänge von Konstitution, Farbe und Salznatur eine Erklärung finden können, die mit dem übereinstimmt, was bei den Triphenylcarbinolen[1]) festgestellt worden ist.

Als wichtige Tatsache der Untersuchung zeigte sich, daß tatsächlich Analogien in weitem Maße vorhanden sind.

Im Zusammenhang mit den Halochromieuntersuchungen ergab sich die Notwendigkeit, auf den Reaktionsmechanismus der Anilbildung und der Anilspaltung[2]) näher einzugehen.

Die Arbeit gibt einen Beitrag zur Bestätigung der modernen Theorien über Komplexverbindungen und damit der Valenzlehre überhaupt.

Zum Studium dieser Fragen wurden in der Hauptsache Anile mit paraständigen Substituenten herangezogen. Anile mit o- und m-ständigen Substituenten wurden wenig benützt, da ihre Bildung vielfach durch sterische Hinderungen unmöglich gemacht wird. Manchmal entstehen auch Ausweichprodukte. So gelang z. B. die Kondensation von Salicylaldehydmethyläther mit p-Aminobenzonitril trotz vieler Versuche nicht.

Als Substituenten wurden positive und negative Gruppen eingeführt. Und zwar an positiven Gruppen die Dimethylaminogruppe und das Methoxyl, die beide ja noch außerdem starke Auxochrome sind. Als stark negative Gruppe fand die Nitrogruppe Verwendung, ferner noch die verhältnismäßig schwachen Substituenten Nitril und Halogen (Cl).

Die Substituenten wurden auf beiden Seiten des Anils verwendet, um festzustellen, ob sie eine verschiedene Wirkung haben, je nach dem sie an der Aldehyd- oder Aminseite sitzen.

---

[1]) H Kauffmann, B. 46, 3788 (1913) und 52, 1422 (1919).
[2]) Reddelien, C. 22 I. 454 und 527.

Die Herstellung der freien Anile, die zum Teil schon bekannt waren, durch Kondensation von Aldehyden und Aminen gelang ohne allzu große Schwierigkeiten. Es muß aber für diese Art von Vergleichsuntersuchungen ein vollkommen reines und einwandfreies Material zur Verfügung stehen.

Große Schwierigkeiten machte vor allem die Herstellung des p-Aminobenzo-nitrils durch Reduktion von p-Nitrobenzonitril. Die nach den Literaturvorschriften ausgeführten Reduktionen lieferten wohl ein Produkt vom richtigen Schmelzpunkt, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute. Diese Substanz hatte aber nie den unbedingt notwendigen Reinheitsgrad. Nach langen vergeblichen Versuchen wurde in der Reduktion mit Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$) ein Verfahren gefunden, das in guter Ausbeute in außerordentlich einfacher und rascher Weise ein vollkommen einwandfreies Material lieferte.

Die halochromen Verbindungen wurden durch Einleiten von HCl-Gas in die gesättigten, benzolischen Lösungen der Anile hergestellt. Sie sind in ganz trockenem Zustand verhältnismäßig beständig. Bei raschem und geschicktem Arbeiten können sie analysiert werden. Zur Bestimmung ihres Chlorgehaltes wurden die Anilchlorhydrate in verdünnter Salpetersäure zersetzt und die hiebei entstehenden Chlorionen mit Silbernitrat niedergeschlagen. Die Methode liefert sehr genaue Ergebnisse.

Theoretischer Teil.

Die Konstitution der halochromen Verbindungen der Anile.

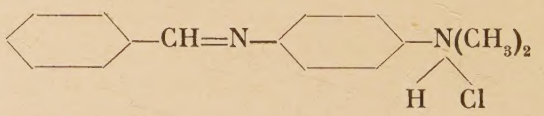
Die Chlorhydrate der Anile zeigen fast durchweg eine außerordentlich starke Farbvertiefung gegenüber der Farbe der freien Anile. Diese Erscheinung, die sogenannte Halochromie, bringt die Verbindungen in erster Linie in Zusammenhang mit den Triphenylcarbinolen, ferner mit den Azinen, Azokörpern, Safranin und Aposafranin u. a. m.

Ich möchte jedoch schon an dieser Stelle darauf hinweisen, daß die halochromen Verbindungen nicht immer tieferfarbig sind, als ihre zugehörigen Basen. Es sind Fälle beobachtet worden, bei denen durch Salzbildung Farbaufhellung eintritt. Diese Erscheinungen sind jedoch verhältnismäßig selten.

Zur Erklärung der Ursache dieser auffallenden Farbvertiefung bei diesen Salzbildungen sind nun seit längerer Zeit verschiedene Theorien und Formelbilder aufgestellt worden. So vor allem von Baeyer, Dilthey, Hantzsch, Kauffmann, Kehrmann, Pfeiffer u. a.

Es soll nun mit Hilfe der untersuchten Substanzen gezeigt werden, mit welcher von diesen Theorien man eine möglichst allgemein gültige Anschauung erhält, und welche Formelbilder die Farbe und die sonstigen Eigenschaften dieser interessanten Salze am besten wiedergeben.

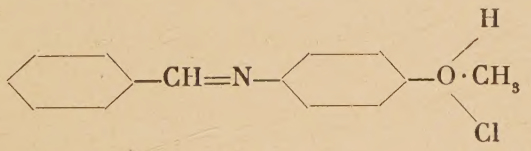
Die einfachste Annahme ist die einer direkten Anlagerung des HCl an einen Substituenten. Z. B. für Benzal-p-amino-dimethylanilin:



Der Chlorwasserstoff addiert sich an das Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe. Das Anil ist gelb, die halochrome Verbin-

dung rot. Nun ist es eine allbekannte Tatsache, daß, wenn in der Dimethylaminogruppe das N-Atom aus dem drei- in den fünfwertigen Zustand übergeht, diese Gruppe als Auxochrom vollständig ausgeschaltet wird [3]). Die halochrome Verbindung des Benzal-p-amino-dimethylanilins $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$ müßte dieselbe Farbe haben, wie das Benzalanilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_5$. Dieses ist aber fast farblos. Diese Überlegung gilt für alle Anile, welche die Dimethylaminogruppe tragen. Als Beispiel sei noch angeführt: p - Dimethylaminobenzal - p - amino - dimethylanilin $(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$. Dieses Anil ist dunkelgelb, sein halochromes Salz ist rot. Wird nun eine Dimethylaminogruppe durch HCl-Addition als Auxochrom ausgeschaltet — angenommen dies wäre die Gruppe am Aldehydrest —, so müßte die Farbe dieser Verbindung identisch sein mit der des Benzal-p-amino-dimethylanilins $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$. Dieses Anil hat eine gelbe Farbe. Ein weiteres Beispiel ist das orange-rote p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin $(CH_3)_2 . N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$, dessen Salz ist rot. Durch Addition des HCl an die Dimethylaminogruppe erfolgt wieder deren Ausschaltung als Auxochrom. Das Salz müßte demnach dieselbe Farbe wie das Benzal-p-nitranilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$ haben; dieses ist nur schwach gelb gefärbt.

Für diejenigen Anile, die das Methoxyl enthalten, wäre eine Addition möglich unter der Annahme, daß das Sauerstoffatom vom zwei- in den vierwertigen Zustand übergeht. Das Benzal-p-anisidin



ist farblos, sein Salz ist gelb.

Wenn nun tatsächlich eine derartige „Oxoniumverbindung" existieren sollte, so muß in Übereinstimmung mit der entsprechenden oben angeführten „Ammoniumverbindung" wohl angenommen werden, daß auch hier das Methoxyl als Auxochrom ausgeschaltet

[3]) Vgl. H. Kauffmann, Die Auxochrome. Vortragssammlung von Ahrens, Bd. 12, Heft 1—3 (1907).

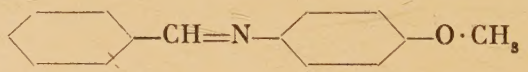
würde. Damit ergeben sich dann genau die oben angeführten Schlußfolgerungen. Diese HCl-Anlagerung scheint vor allem auch deshalb unwahrscheinlich, weil diese Chlorhydrate verhältnismäßig gut beständig sind. Oxoniumverbindungen der Äther, die tatsächlich existieren, sind ja ganz unbeständig.

Daß eine Anlagerung von HCl an die Dimethylaminogruppe erzwungen werden kann, wird weiter unten bei der Darstellung von Chlorhydraten, die mehrere HCl-Gruppen enthalten, gezeigt werden. Die Farbaufhellung tritt dabei stets ein. Aber niemals ist von uns eine weitere Addition von HCl an das Methoxyl beobachtet worden. Dabei muß noch festgestellt werden, daß die Chlorhydrate von Benzal-p-anisidin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$ und Benzal-p-amino-dimethylanilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$ sich gleich schnell und leicht bilden. Aus diesen Gründen scheint die Addition von HCl an das Methoxyl sehr unwahrscheinlich zu sein.

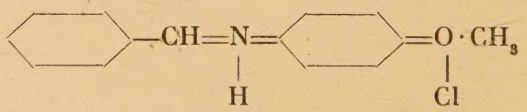
Ganz unmöglich können wir mit der Addition bei den halochromen Verbindungen einfacher Anile auskommen, wie Benzalanilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_5$, p-Nitro-benzalanilin $O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$ und Benzal-p-nitranilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$.

Aus allen diesen Gründen heraus müssen wir diese Formulierung der direkten Addition als vollkommen unmöglich ablehnen.

Bei den halochromen Verbindungen anderer Körperklassen und auch für Schiffsche Basen ist nun öfters versucht worden, ihre auffallende Farbe mit Hilfe chinoïder Bindungen zu erklären. Für das Chlorhydrat des Benzal-p-anisidins erhalten wir:

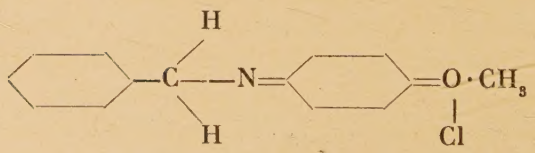


I.



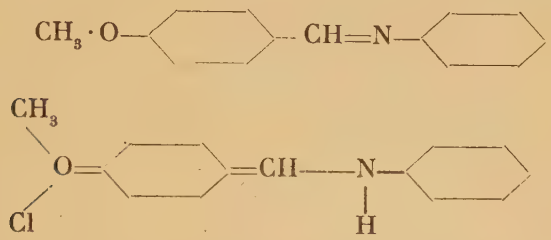
oder

II.



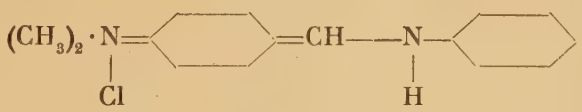
Auch hier müßten wir wieder annehmen, daß das O-Atom von dem zwei- in den vierwertigen Zustand übergeht. Die Formel I ist wohl noch die wahrscheinlichere, die bei II angeführte Formel ist ganz unwahrscheinlich, da hieraus bei der Spaltung wohl nie mehr Benzaldehyd auftreten könnte, sondern Benzylalkohol oder dessen Derivate.

Das isomere Anisalanilin erhält folgende Formulierung:

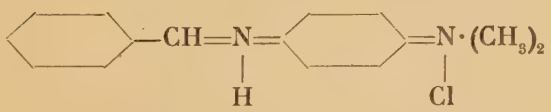


Die chinoïden Bindungen liegen also diesmal auf der Aldehydseite.

Die Verbindungen, die anstatt des Methoxyls, die Dimethylaminogruppe enthalten, können in entsprechender Weise formuliert werden. Dies sind p-Dimethyl-amino-benzalanilin- und Benzal-p-amino-dimethylanilin-chlorhydrat

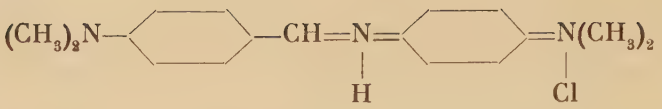


und

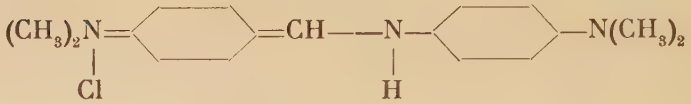


Die Verschiedenheit der Bindungen in der Mitte, einmal Doppelbindung, das andere Mal einfache Bindung (— CH = NH — und = CH — NH —), bei den beiden oben angeführten Isomeren müßte sich in irgendeiner Weise bemerkbar machen. In beiden Fällen sind aber die halochromen Salze gleichfarbig (gelb und rot). Ist die chinoïde Erklärung richtig, so müßten für das p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-dimethylanilin zwei halochrome Isomere

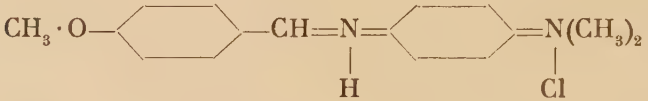
I.

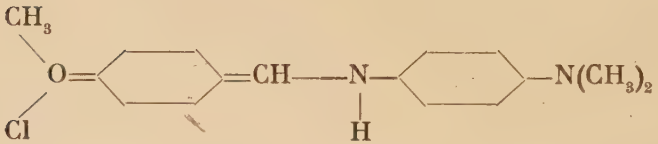


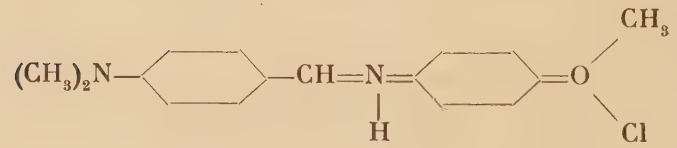
II.

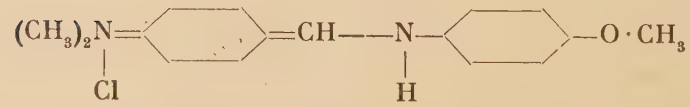


vorhanden sein. Diese beiden Verbindungen können niemals identisch sein. Auch diejenigen Anile, die das Methoxyl und die Dimethylaminogruppe enthalten, müßten ebenfalls zwei isomere halochrome Salze ergeben. Dies wären z. B. Anisal-p-amino-dimethylanilin und p-Dimethylamino-benzal-p'-anisidin. Es ist







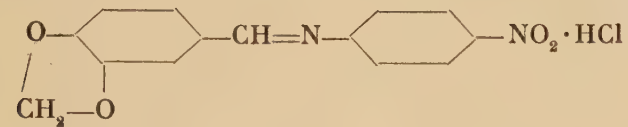


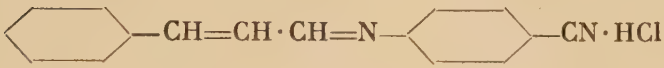
nicht einzusehen, warum stets nur eine Seite bevorzugt werden soll. Die halochromen Salze von Benzal-p-anisidin und Benzal-p-amino-dimethylanilin bilden sich ja gleich leicht.

Derartige Isomerien sind nun nie beobachtet worden. Wenn man noch in Betracht zieht, daß auch noch sterische Isomerien mög-

lich sein müßten, solche aber noch nie, auch nicht bei den halochromen Salzen anderer Farbsalzklassen beobachtet worden sind, so wird damit die chinoïde Formulierung ziemlich unwahrscheinlich.

Einige von uns hergestellte tieffarbige Salze können überhaupt nicht chinoïd formuliert werden. Dies sind das rote Chlorhydrat des Piperonal-p-nitranilins und das orangegelbe des Cinnamal-p-amino-benzonitrils





Es gibt nun bei den halochromen Verbindungen der Anile auch solche, die, wie schon oben bemerkt wurde, dieselbe Farbe oder noch eine hellere, als die freien Anile besitzen. Für diese Chlorhydrate kommt deshalb eine chinoïde Formulierung nicht in Betracht. Da diese Salze aber genau dieselben Eigenschaften wie die tieferfarbigen besitzen und vor allem bei Bildung und Spaltung ein vollkommen gleichartiges Verhalten zeigen, so müssen wir annehmen, daß auch in der Konstitution des wesentlichen Molekülteils vollkommene Übereinstimmung herrscht. Beispiele sind Benzalanilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_5$, Anisal-p-nitranilin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$ und p-Nitrobenzal-p'-anisidin $O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$.

Bei anderen halochromen Verbindungen verschiedener Farbsalzklassen ist vor allem mit Hilfe von Beobachtungen über Absorptionsspektren die chinoïde Auffassung widerlegt worden [4]).

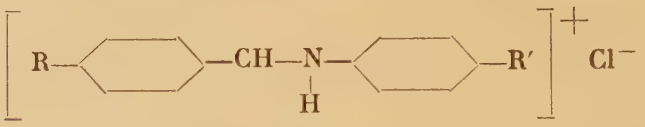
Die chinoïde Formulierung zur Erklärung der Halochromie der Anile ist völlig unzureichend.

[4]) B. 46, 3788 (1913); Lifschitz und Lourié, Absorptionsspektren, z. f. wiss, Phot. 16, 269 (1917); C. 1917 II, 357.

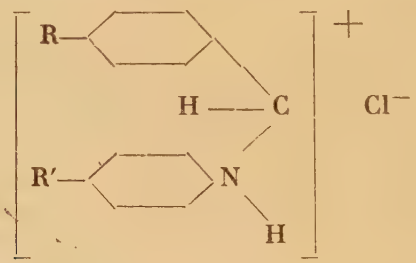
Wir können nun noch diese Farbsalze als Komplexsalze auffassen. Damit rücken wir in das große Gebiet der organisch-anorganischen Komplexverbindungen ein.

Seit Jahren werden die Konstitutionen der Salze der Triphenylcarbinole [5]), des Auramins [6]), der Fulgide [7]) und anderer vom komplexchemischen Standpunkt aus betrachtet, und haben hier zu den allgemeinsten und besten Erklärungen ihrer Farbe und sonstigen Eigenschaften geführt.

Für die Anile ergibt sich folgende schematische Formulierung [8]):



oder um die Übereinstimmung mit den Triphenylcarbinolen zu zeigen:

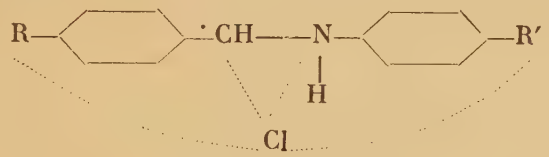


Das Chlor ist ionogen an den Gesamtkomplex gebunden. In diesem muß das Kohlenstoffatom des Aldehydrestes als Zentralkohlenstoffatom aufgefaßt werden, wie das Carbinolkohlenstoffatom der Triphenylcarbinole. Bei der oben angeschriebenen Formel erscheint nun das Zentralkohlenstoffatom dreiwertig, dies ist natürlich nicht ganz richtig, denn ein Teil seiner vierten Valenz wird ja zur teilweisen Bindung des Halogenatoms verbraucht. Das Zentralkohlenstoffatom nähert sich dem dreiwertigen Zustand. Darin liegt nun

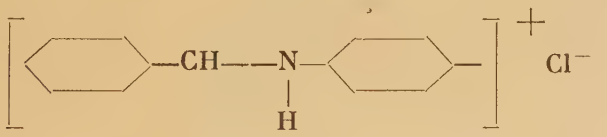
---

[5]) A. 381, 234 (C. 1911 II, 140); B. 36, 567 (1903).
[6]) B. 35, 3567 (1902).
[7]) B. 52, 1422 (1919).
[8]) Vgl. damit aus „Chemie in Einzeldarstellungen" Bd. 10, H. Kauffmann. Beziehung zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. S. 303, (1920) und Ismailski, C. 1916 I, 704 und II, 251.

die Ursache der Halochromie. Bei den Anilen müssen wir aber noch nach manchen Erfahrungen annehmen, daß das N-Atom mit seiner Ammoniumvalenz noch an der Chlorbindung beteiligt ist und dadurch die Halochromieerscheinungen unterstützt. Sind nun noch Substituenten vorhanden, so haben diese, wie weiter unten ausgeführt werden wird, einen außerordentlich starken Einfluß auf die Farbe und die Beständigkeit der halochromen Verbindung. Es ist daher als sicher anzunehmen, daß auch sie mit Partialvalenzen an der Bindung des elektrolytisch abdissoziierbaren negativen Restes mitbeteiligt sind [9]). Das Bindungsschema sieht dann folgendermaßen aus:

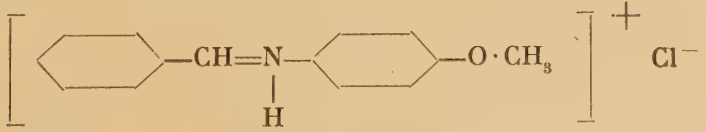


Die Komplexformel genügt für sämtliche Anilchlorhydrate wie einige Beispiele zeigen: Benzal-anilin-chlorhydrat. Daß dieses Salz

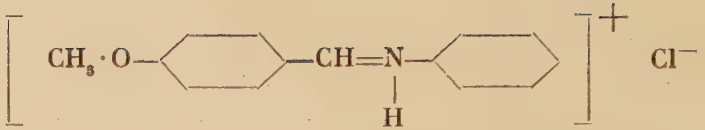


farblos ist, ist darauf zurückzuführen, daß einmal keine Auxochrome vorhanden sind und der Gesamtchromophor oder das Chromogen eben noch zu schwach ist, um im sichtbaren Gebiet absorbieren zu können.

Als weiteres Beispiel möchte ich hier noch die beiden Isomeren Benzal-p-anisidinchlorhydrat und Anisal-anilinchlorhydrat anführen:



[9]) W. Dilthey, B. 53, 261 (1920). P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 112, 95 (1920).



Die zugehörigen freien Anile sind farblos, die Chlorhydrate gelb. Das Methoxyl zeigt als Auxochrom eine bereits ziemlich starke Wirkung in den Salzen.

Der Einfluß der Substituenten auf die Bildung und die Farbe der halochromen Verbindungen.

Ein Anil muß zunächst einen bestimmten Grad von Basizität besitzen, um überhaupt ein existenzfähiges Chlorhydrat bilden zu zu können. Die Basizität wird stark gehoben durch Einführung des Methoxyls und vor allem durch die Dimethylaminogruppe.

Die Substituenten, die mehr oder weniger stark negative Gruppen sind, drücken die Basizität herab und damit die Fähigkeit der Salzbildung.

Von den von uns verwendeten Substituenten sind dies die Nitro- und Nitrilgruppe und der Halogensubstituent. Nach den Untersuchungen drückt die Nitrogruppe die Basizität am stärksten herab, dann folgt die Nitrilgruppe, zuletzt das Halogen. Der Unterschied der beiden letzten Gruppen in ihrem Einfluß auf die Basizität ist jedoch gering.

Beim Vergleich der Bildungsfähigkeit spielt natürlich noch die Löslichkeit der verschiedenen Chlorhydrate eine Rolle. Es wurde festgestellt, daß sämtliche dargestellten Salze in Benzol (bzw. in der mit HCl übersättigten Lösung) außerordentlich schwer löslich sind. Es besteht also kaum die Möglichkeit, daß ein Chlorhydrat dieser Klasse vorhanden ist, das in Benzol leicht löslich wäre. Die Löslichkeit der Salze kann deshalb aus den Betrachtungen über die Bildung ausgeschlossen werden.

Wird das Methoxyl auf der Aldehyd- oder Aminseite des Anils eingeführt, so entsteht immer ein Salz, auch wenn in p-Stellung zu ihm auf der andern Seite des Anils sich eine mehr oder weniger

stark negative Gruppe befindet. Als Beispiele seien hier angeführt die Chlorhydrate von:

Benzal-p-anisidin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$;
Anisal-p-anisidin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : NC_6H_4 . O . CH_3$;
Anisal-p-nitranilin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$;
p-Nitrobenzal-p'-anisidin $O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$;
Anisal-p-amino-benzonitril $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CN$
und
p-Chlorbenzal-p'-anisidin $Cl . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$.

Wird nun statt des Methoxyls die viel stärker basische Dimethylaminogruppe eingeführt, so bilden sich natürlich ebenfalls immer Salze. Beispiele sind die halochromen Verbindungen von:

p-Dimethylamino-benzalanilin $(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$;
p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-benzonitril
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CN$;
p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$.

Wenn auf beiden Seiten des Anils nun Methoxyle oder die Dimethylaminogruppen, oder je eine von diesen beiden vorhanden sind, so entstehen die Salze besonders leicht. Dies sind die Chlorhydrate von:

Anisal-p-anisidin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$;
p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-dimethylanilin
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH = N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$;
Anisal-p-amino-dimethylanilin
$CH_3 . O . C_6H_4 . CH = N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$ und
p-Dimethylamino-benzal-p'-anisidin
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH = N . C_6H_4 . O . CH_3$.

Wie hier angezeigt, sind das verhältnismäßig schwache Auxochrom Methoxyl und das starke, die Dimethylaminogruppe, in verschiedenartigen Chromogenen [10]) variiert worden. Wir können damit folgenden Satz als bewiesen ansehen: Auxochromegruppen begünstigen die Halochromie.

---

[10]) Der Begriff Chromogen ist in dem gebräuchlichen und bewährten Sinn von Witt gemeint. B. 9, 523 (1876); 21, 325 (1888) und nicht in dem von Dilthey und Wizinger C. 1928 I, 2831.

Es scheint kein wesentlicher Unterschied in der Fähigkeit und Leichtigkeit der Salzbildung zu bestehen, je nach dem das Auxochrom in p-Stellung am Aldehyd- oder Aminrest des Anils sitzt, wie folgende Isomere zeigen:

Benzal-p-anisidinchlorhydrat $C_6H_5 . CH:N . C_6H_4 . O . CH_3 . HCl$;
Anisal-anilinchlorhydrat $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5 . HCl$
und die Chlorhydrate von
Benzal-p-amino-dimethylanilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$
und
p-Dimethylaminobenzalanilin $(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$.

Wenn von den angewandten negativen Substituenten zwei in den beiden p-Stellungen am Aldehyd- und Aminrest vorhanden sind, so entsteht keine halochrome Verbindung. Von den untersuchten Anilen sind dies:

p-Nitro-benzal-p'-amino-benzonitril
$O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CN$;
p-Nitro-benzal-p'-nitranilin $O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$;
p-Chlor-benzal-p'-amino-benzonitril
$Cl . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CN$.

Trägt ein Anil in p-Stellung am Aldehyd- oder Aminrest eine negative Gruppe, so tritt noch Salzbildung ein, wie die beiden Isomeren

p-Nitro-benzal-anilinchlorhydrat $O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5 . HCl$
und
Benzal-p-nitranilin-chlorhydrat $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . NO_2 . HCl$
zeigen.

Ist auf einer Seite ein Auxochrom, auf der andern eine negative Gruppe in p-Stellung, so tritt, wie die bereits bei den Auxochromen angeführten Beispiele zeigen, immer Salzbildung ein.

Wie bei den Auxochromen, so scheint auch bei den negativen Substituenten kein wesentlicher Unterschied in ihrer Wirkung bei der Salzbildung der Anile zu bestehen, je nach dem sie in p-Stellung am Aldehyd- oder Aminrest des Anils sitzen.

Unter den verschiedenen Kombinationen wurde nur ein Anil gefunden, das entgegen den oben angeführten Regeln scheinbar kein Salz bildet. Das p-Nitro-benzal-p'-amino-dimethylanilin

$O_2N \cdot C_6H_4 = N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$. Dieses auffallend tief gefärbte Anil wurde bei allen Versuchen zur Herstellung eines Salzes gespalten.

Die Farbe der halochromen Verbindungen wird bereits von dem schwachen Auxochrom Methoxyl außerordentlich erhöht. Zum Vergleich, daß das Methoxyl in der halochromen Verbindung bedeutend wirksamer ist als wie im Anil, möchte ich hier vorausschicken: Benzalanilin $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ ist farblos, sein Chlorhydrat weist ebenfalls noch keine Farbe auf. Benzal-p-anisidin $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ ist vollkommen farblos, sein Chlorhydrat schwefelgelb. Genau so verhält sich das Isomere Anisalanilin $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$; dieses ist ebenfalls vollkommen farblos, das halochrome Salz schwefelgelb. Eine noch stärkere Farbvertiefung tritt natürlich ein, wenn auf beiden Seiten des Anils in p-Stellung Methoxyle sitzen. Das Anisal-p-anisidin $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ ist vollkommen farblos, das Chlorhydrat tief gelb. Eine weitere Anhäufung von Methoxyl zeigt noch einen größeren Farbunterschied. Das 2,4-Dimethoxy-benzal-p'-anisidin $2,4(CH_3 \cdot O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ hat eine schwach-gelbe Farbe mit einem leichten Stich ins Grüne; das Chlorhydrat zeigt schon ein schönes Orangegelb.

Die Dimethylaminogruppe vertieft die Farbe der Chlorhydrate natürlich noch viel stärker. Das p-Dimethylamino-benzal-anilin $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ hat eine schwach-gelbe Farbe; das Chlorhydrat gibt bereits ein helles Rot.

Die Chlorhydrate derjenigen Anile, die nun in beiden p-Stellungen Dimethylaminogruppen oder Methoxyl- und Dimethylaminogruppe tragen, sind prächtig gefärbte Substanzen. p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-dimethylanilin $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ hat eine dunkelgelbe Farbe. Sein Chlorhydrat weist ein prachtvolles, sattes Dunkelrot auf, das bereits einen Stich ins Violette hat. Anisal-p-amino-dimethylanilin $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ ist gelb, das salzsaure Salz hat eine klare, tiefrote Farbe. Das isomere p-Dimethyl-amino-benzal-p'-anisidin ist hellgelb, sein Chlorhydrat zeigt dasselbe Tiefrot wie die isomere Verbindung.

Von den eingeführten negativen Substituenten zeigt nun die Nitrogruppe ein eigenartiges Verhalten. Ist nur eine Nitrogruppe ohne Auxochrom vorhanden, so tritt Farbaufhellung ein. p-Nitro-benzal-

anilin $O_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$ ist schwach gelb gefärbt, sein Chlorhydrat dagegen ist fast farblos. Ebenso verhält sich das Isomere Benzal-p-nitranilin $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.NO_2$. Dieses ist gelb, sein Chlorhydrat hellgelb.

Diese Farbaufhellung tritt sogar noch ein, wenn bereits das Auxochrom Methoxyl in p-Stellung auf der andern Seite des Anils vorhanden ist. Das Anisal-p-nitranilin $CH_3.O.C_6H_4.CH=N.C_6H_4.NO_2$ hat eine schöne tiefgelbe Farbe, sein Chlorhydrat zeigt ein zartes Hellgelb. Noch drastischer ist der Farbunterschied bei dem isomeren p-Nitro-benzal-p'-anisidin $O_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.O.CH_3$. Das freie Anil ist prachtvoll goldgelb gefärbt. Das zugehörige Chlorhydrat zeigt das zarte Hellgelb, wie die entsprechende isomere Verbindung.

Wenn dagegen das starke Auxochrom, die Dimethylaminogruppe vorhanden ist, so tritt trotz der Nitrogruppe noch eine geringe Farbvertiefung ein. p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin ist orangerot, bzw. hellziegelrot gefärbt, das Chlorhydrat hat eine rote Farbe.

Diese Farbaufhellung bei den obigen Isomeren ist also eine spezifisch antiauxochrome Eigenschaft der Nitrogruppe.

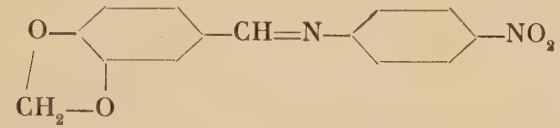
Die Nitrilgruppe hat nur einen geringen Einfluß auf die Farbe der halochromen Verbindungen, wie folgende Gegenüberstellungen zeigen.

Das gelbe p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-benzonitril $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CN$ und das schwach-gelbe p-Dimethyl-amino-benzal-anilin $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$ geben Chlorhydrate, die fast genau dieselbe rote Farbe zeigen. Ferner ist der Farbunterschied der gelben Chlorhydrate des fast farblosen Anisal-p-amino-benzonitrils $CH_3.O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CN$ und des farblosen Anisal-anilins $CH_3.O.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$ nur gering.

Die Nitrilgruppe ist demnach nur ein ganz schwaches Antiauxochrom.

Ebenso gering ist der Einfluß des Halogensubstituenten (Cl) auf die Farbe. Das farblose p-Chlorbenzal-p'-anisidin $Cl.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.O.CH_3$ gibt ein gelbes Chlorhydrat, das kaum einen Unterschied von dem des Benzal-p-anisidins $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.CH_3$ zeigt.

Von den sonst noch eingeführten Substituenten wirkt als außerordentlich starkes Auxochrom die im Piperonal enthaltene Dioxymethylengruppe. Piperonal-p-nitranilin ist gelb, das Chlorhydrat



hellrot. Man sieht die Wirkung dieses Auxochroms am besten, wenn man einen Vergleich zieht mit dem tiefgelben Anisal-p-nitranilin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$ und seinem hellgelben Chlorhydrat. Also trotz der Anwesenheit der Nitrogruppe ist bei dem salzsauren Salz des Piperonal-p-nitranilins noch eine starke Farbvertiefung zu beobachten.

Eine Vermehrung der Chromophore, in diesem Fall durch Äthylenbindungen führt natürlich ebenfalls zu tieferfarbigen Salzen. Cinnamal-p-amino-benzonitril $C_6H_5 . CH : CH . CH : N . C_6H_4 . CN$ ist tiefgelb, die halochrome Verbindung orangegelb.

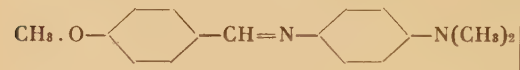
Wie bei der Bildung der Chlorhydrate, so konnte auch bei deren Farben kein wesentlicher, ins Auge fallender Unterschied festgestellt werden, je nachdem das Auxochrom oder die negative Gruppe am Aldehyd oder Aminrest des Amins sitzen. Folgende Isomere zeigen dies: die Chlorhydrate von Benzal-p-anisidin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$ und Anisalanilin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$ haben beide dieselbe schwefelgelbe Farbe. Ein für das Auge vollkommen gleiches, zartes Hellgelb zeigen die beiden salzsauren Salze von Anisal-p-nitranilin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$ und p-Nitro-benzal-p'-anisidin $O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$. Das klare Tiefrot von Anisal-p-amino-dimethylanilinchlorhydrat $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2 . HCl$ und von p-Dimethylamino-benzal-p'-anisidinchlorhydrat $(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3 . HCl$ weist bei beiden Isomeren für das Auge keinen Unterschied auf.

Chlorhydrate der Anile, die mehrere Moleküle Säure enthalten.

Beim Einleiten von HCl in die gesättigten, benzolischen Lösungen verschiedener Anile wurden starke Farbumschläge beobachtet.

Durch Differenzierung der Reaktionsdauer konnten Chlorhydrate, die mehrere HCl-Gruppen enthalten, isoliert werden. Ihre Farbe ist stets bedeutend heller, als diejenige des entsprechenden Anilchlorhydrates, das nur ein HCl enthält. Sie sind unbeständiger als die einfachen Chlorhydrate und verlieren ihren HCl-Gehalt stufenweise, wobei sie stets zunächst in das tieferfarbige einfache Chlorhydrat übergehen. Auch wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, gehen sie sofort in die tieferfarbigen über, bevor sie vollkommen zersetzt wurden.

Ihre Farbe ist aus der Tabelle ersichtlich.

Anil	Farbe der Chlorhydrate mit 1 HCl	2 HCl	3 HCl	Farbe d. Anils
	rot	schwach-gelb	-	gelb
	rot	gelb	—	hellgelb
	dunkel-rot	—	schwach-gelb	dunkel-gelb

Für diese Chlorhydrate sind nun in der Literatur verschiedene HCl-Gehalte, so von Möhlau[11]) und J. J. Moore und Gale[12]).

Es sind hiebei aber nicht die Methoden der Analysen angegeben. Die mehrfache Wiederholung der Herstellung der Chlorhydrate und ihre Analysierung ergab stets dieselben Werte.

Bei diesen Verbindungen müssen wir annehmen, daß das zweite und dritte HCl sich an den Substituenten anlagert, dadurch erfolgt dann die Ausschaltung der auxochromen Gruppe. Die Farbe muß sich aufhellen, was ja auch in allen drei Fällen tatsächlich eintritt.

Unter den versuchten Bedingungen hat sich der überschüssige Chlorwasserstoff stets an die Dimethylaminogruppe angelagert. Denn wäre dies nicht der Fall, so müßten die beiden Isomeren Anisal-p-amino-dimethylanilin und p-Dimethylamino-benzal-p-anisidin ebenfalls Chlorhydrate mit 3 HCl liefern.

[11]) B. 31, 2252 (1898).
[12]) C. 1908 I, 1539.

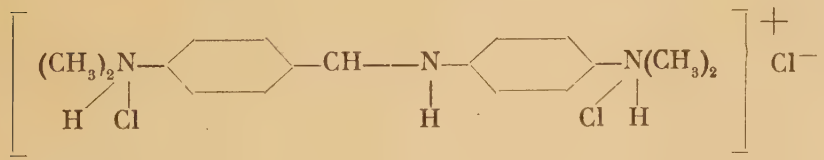
Nur die stark basischen Anile, die auf beiden Seiten basische Gruppen tragen (das Methoxyl muß, wenn es als Auxochrom eintritt, als basische Gruppe angesehen werden), liefern unter den obigen Bedingungen mehrzählige Chlorhydrate. Nur ein Chlorhydrat gaben folgende Anile:

p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-benzonitril
$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CN$;
p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin
$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; und
p-Dimethylamino-benzal-anilin
$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$.

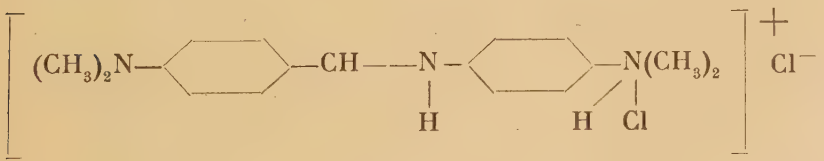
Daß die Bildung der mehrzähligen Chlorhydrate nur unter starkem Zwang erfolgt, beweist die leichte Wiederabspaltung der überzähligen HCl-Moleküle.

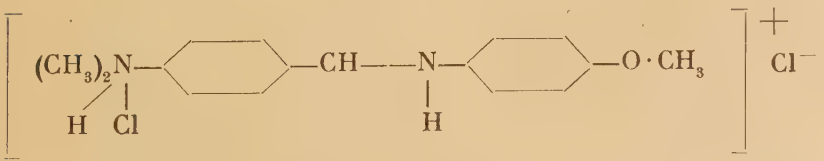
Wahrscheinlich besteht für das p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-dimethylanilin noch ein orangefarbiges Chlorhydrat, das zwei Moleküle HCl enthält. Dieses konnte jedoch nicht in reinem Zustande isoliert werden.

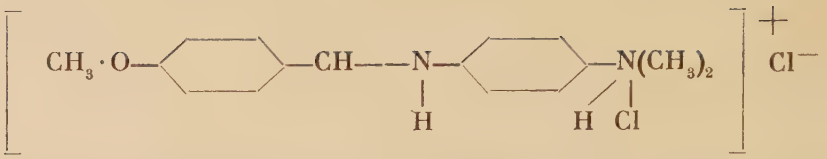
Für diese Chlorhydrate nehmen wir folgende Konstitutionsformeln an:



nicht isoliert





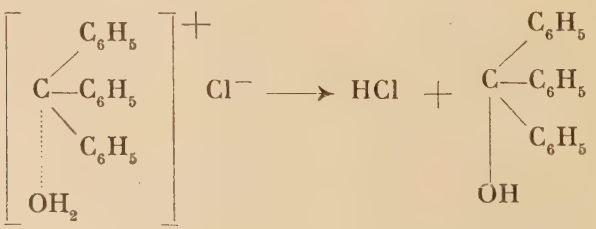


Natürlich sind auch die in der eckigen Klammer eingetragenen Cl-Atome ionisiert.

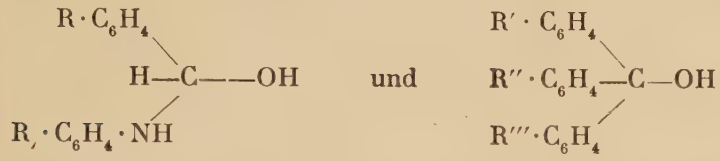
Die Hydrolyse der halochromen Verbindungen.

Mit der Annahme der komplexchemischen Konstitutionsauffassung der Anile, die, wie oben ausgeführt, mit der Komplexformel des Triphenylcarbinols analog ist, findet auch der Spaltungsvorgang der Salze der Anile eine Erklärung, die mit dem der Triphenylcarbinole übereinstimmt. Die Salze der Anile werden in H_2O und in verdünnten Säuren oder angesäuerten, gewöhnlichem Alkohol zersetzt. In der Hitze werden sie rasch und vollständig zerlegt. Einige wenige sind in H_2O und verdünnten Säuren in der Kälte beständig. Z. B. das rote Chlorhydrat des p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilins $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot HCl$. Die Beständigkeit hat ihren Grund in der außerordentlichen Schwerlöslichkeit des Salzes, dadurch wird das Gleichgewicht sehr zu dessen Gunsten verschoben.

Man kann annehmen, daß die Hydrolyse der Triphenylcarbinolsalze so vor sich geht, daß sich an das Zentralkohlenstoffatom ein Mol H_2O anlagert. Dann findet Abdissoziation eines Wasserstoffions des angelagerten Wassermoleküles statt und wir erhalten das Triphenylcarbinol.

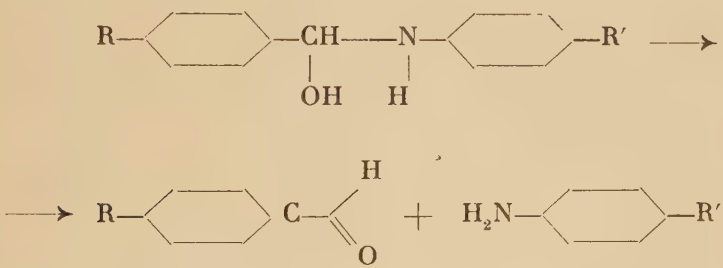


In ganz entsprechender Weise dürfte die Hydrolyse der Anilsalze stattfinden. Wir erhalten dann ein Carbinol, das dem Triphenylcarbinol entspricht.



Dimroth und Zoeppritz geben an, daß sie ein derartiges Carbinol gefunden haben [13]).

Nach unseren Erfahrungen müssen wir aber annehmen, daß derartige Carbinole meist sofort nach ihrer Entstehung weiter in Aldehyd und Amin zerlegt werden.



In Analogie mit Aldehyd und Keton liegt theoretisch nahe, daß diese Carbinole sehr unbeständig sind, weil Hydroxyl und Aminogruppe an einem Kohlenstoffatom nicht haften. Man vergleiche das Verhalten des Aldehydammoniaks.

Der Hydrolyse der Anilsalze wird nun wie bei den Triphenylcarbinolen entgegengearbeitet, wenn Auxochrome in das Molekül eintreten. Baeyer und Villiger [14]) haben auf den basisch machenden Einfluß der Methoxylgruppe in den methoxylierten Triphenylcarbinolen hingewiesen. Die Salze der Triphenylcarbinole, die anstatt Methoxyl, das noch stärker basische Auxochrom, die Dimethylaminogruppe haben, sind bekanntlich sehr beständige Substanzen, wie z. B. Malachitgrün und Kristallviolett.

[13]) B. 35, 988 (1902).
[14]) B. 35, 3020 (1902).

Analog liegen die Verhältnisse bei den Anilsalzen. Wie weiter unten ausgeführt wird, ist das Anisal-p-anisidin-chlorhydrat $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3 . HCl$ in verdünnter Säure oder in alkoholischer Salzsäure nicht gespalten. Bei Anwesenheit von nur einem Methoxyl findet in der Kälte noch sofortige Hydrolyse statt, wie das Anisal-anilin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$ zeigt. Nicht hydrolysiert werden in der Kälte die Salze der Anile, die anstatt Methoxyl die Dimethylaminogruppe tragen. Es sind dies die Chlorhydrate von

p-Dimethylamino-benzal-anilin $(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$;
Anisal-p-amino-dimethylanilin
$CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$;
p-Dimethyl-amino-benzal-p'-anisidin
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$, und
p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-dimethylanilin
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$.

Diese Substanzen sind so stark basisch, daß sie bereits mit verdünnten Säuren gut kristallisierbare Salze geben.

Bei den Triphenylcarbinolen hat sich die 2-4-Stellung nach Kauffmann und Kieser[15]) als besonders wirksam erwiesen. Dies zeigte sich auch bei den Anilen, das 2,4-Dimethoxybenzal-p-anisidin ergab ein sehr beständiges Chlorhydrat.

Die Hydrolysenbeständigkeit nimmt natürlich ab, wenn noch negative Gruppen in das Molekül eintreten.

Zum Studium der Spaltungsvorgänge der halochromen Verbindungen wurde noch als Vergleichssubstanz das Auramin herangezogen, da wir annehmen, daß es als stärkere Base die Spaltungsvorgänge besser zeigen würde.

Wir versuchten diese Vorgänge mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen aufzuklären. Dabei mußte leider festgestellt werden, daß sich die Gleichgewichte derart rasch einstellen, daß sie nicht gemessen werden können. Die Unterschiede, die festgestellt wurden, liegen innerhalb der Fehlergrenze derartiger Messungen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß $^1/_{10}$ n alkoholische Lösungen der freien Auraminbase hergestellt wurden. Zu

[15]) B. 46, 3788 (1913).

diesen Lösungen wurde einmal die berechnete Menge alkoholischer HCl-Lösung gegeben, dann wurden noch mehrere Versuche mit überschüssigen HCl-Mengen ausgeführt. Die fast farblose alkoholische Auraminlösung färbt sich dabei orangerot. Je mehr Säure vorhanden ist, desto tiefer ist die Farbe. Die Leitfähigkeit für die betreffende Lösung bleibt von Anfang an konstant, sie ändert sich auch bei tagelangem Stehen nicht. Auch die gekochten Lösungen zeigen nach dem Abkühlen wieder dieselben Leitfähigkeiten.

Aus diesen Messungen allein können kaum irgendwelche sicheren Schlüsse gezogen werden, ebensowenig aber auch solche aus der Farbe der Lösungen; denn das Spaltprodukt des Auramins besitzt ebenfalls starke halochrome Eigenschaften [16]).

Nur durch Ausfällen mit $NH_4 . OH$ kann gezeigt werden, daß in der Kälte keine Spaltung stattgefunden hat.

Aus der Reihe der Anile wurde das Anisal - p - anisidin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$ als verhältnismäßig starke Base zu einem weiteren Leitfähigkeitsversuch herausgegriffen. Aber auch hier zeigten sich dieselben Hindernisse. Die Leitfähigkeiten blieben von Anfang an konstant, ebenso haben die gekochten Lösungen nach dem Abkühlen dieselben Leitfähigkeiten. Eine weitere Unmöglichkeit, eine Entscheidung zu treffen, tritt dadurch ein, daß entsprechende alkoholische p-Anisidinlösungen, die mit derselben Menge alkoholischer HCl versetzt sind, fast genau dieselben Leitfähigkeiten wie die Anillösungen gleicher Konzentration zeigen.

Die Farbe der angesäuerten alkoholischen Anillösungen ist stets gelb, es tritt hierin nie eine Änderung ein.

Der Schluß, daß das Chlorhydrat gespalten ist, weil die Lösungen des Anilsalzes und des salzsauren p-Anisidins gleiche Leitfähigkeit besitzen, ist daher unberechtigt. Von Anisaldehyd wird die Leitfähigkeit nicht beeinträchtigt. Eine alkoholische Lösung des Aldehyds, mit berechneter Menge HCl versetzt, zeigt dieselbe Leitfähigkeit wie die alkoholische HCl allein.

Wir müssen sogar im Gegenteil annehmen, daß das Chlorhydrat des Anisal-p-anisidins unter den versuchten Bedingungen nur wenig gespalten ist, wie folgende Synthese zeigt: Gleiche Mengen n/1 alkoholische Anisaldehydlösungen, n/1 alkoholische p-Anisidin-

[16]) A. 381, 246; B. 42, 3984 (1909); 43, 731 (1919).

lösungen werden zusammengebracht, die Lösungen sind farblos. Gibt man hiezu die entsprechenden Mengen n/1 HCl, so werden die Lösungen sofort gelb. Dann scheiden sich außerordentlich rasch die gelben Kristalle des Anisal-p-anisidinchlorhydrates ab.

Das Chlorhydrat fällt in diesem Fall aus, weil hier konzentriertere Lösungen, als bei den Leitfähigkeitsversuchen verwendet wurden.

Wir können aus den Versuchen lediglich den Schluß ziehen, daß ein Gleichgewicht zwischen Anilchlorhydrat, Anil, Aldehyd und Amin freier Salzsäure vorliegt. Für den Fall des Anisal-p-anisidins dürfte es wahrscheinlich sein, daß es sehr zugunsten des Anilchlorhydrates liegt.

Es wurde noch versucht, die Messungen in andern Lösungsmitteln vorzunehmen, z. B. in Eisessig. Die Ergebnisse waren ebenso ungünstig.

Mit einer weniger stark basischen Substanz, wie z. B. Anisalanilin können ebenfalls keine Leitfähigkeitsmessungen in dieser Art durchgeführt werden. Die farblose alkoholische Lösung des Anils wird bei Zugabe der berechneten Menge alkoholischer HCl gelb, ebenso bei einem Überschuß von HCl. Diese gelbe Farbe verschwindet beim Durchschütteln in wenigen Sekunden. Die Lösung wird wieder vollkommen farblos. Also auch hier eine äußerst rasche Einstellung des Gleichgewichts, die eine Messung völlig unmöglich macht. Wie aber hier wenigstens einwandfrei aus der Farbänderung ersichtlich ist, liegt es zugunsten der Spaltprodukte.

Ganz ähnlich verhält sich d. B. das p-Chlor-benzal-p'-anisidin.

Aus diesen Gründen konnte also die Spaltung der halochromen Verbindungen der Anile mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen nur wenig geklärt werden.

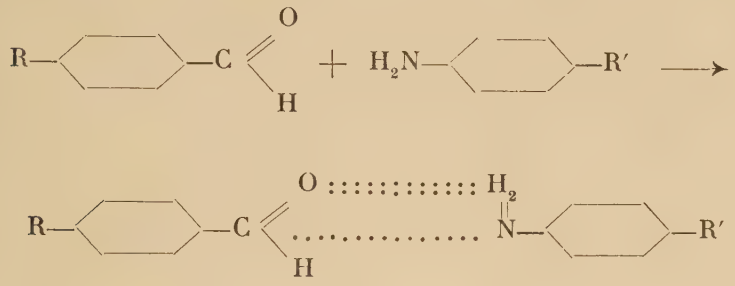
Die Anilbildung.

Bei der Darstellung der Anile zur Herstellung der halochromen Verbindungen wurde die Bildung der Anile aus Aldehyd und Amin einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Die Synthesen wurden durch direkte Kondensation der Bestandteile durch Erhitzen versucht, ferner durch Kondensation in alko-

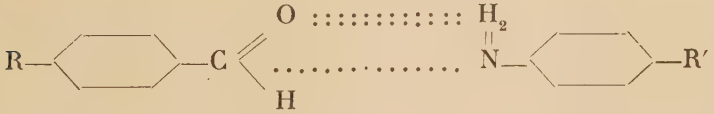
holischer Lösung in der Kälte und in der Hitze, weiterhin durch Erhitzen von Aldehyd und Amin im Wasserstoffstrom, schließlich noch unter Zusatz von Katalysatoren [17]).

Wir sind zu dem Ergebnis gekommen, daß für die Bildung der Anile als Zwischenprodukt eine Molekülverbindung angenommen werden muß.



Die Struktur dieses Zwischenproduktes kann so aufgefaßt werwerden, daß Aldehyd und Amin ihre Bindung durch Nebenvalenzen, die vom O-Atom der Aldehydgruppe zu den beiden H-Atomen des Aminrestes, ferner vom Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe zum N-Atom des Amins führen.

Auf Grund der nachstehenden Tatsachen steht aber fest, daß das Zwischenprodukt nur in geringer Konzentration vorhanden sein kann. Es zerfällt sehr rasch wieder in seine Bestandteile oder spaltet Wasser ab und gibt dann ein Anil.



Daß eine derartige Verbindung vorhanden sein muß, beweist in verschiedenen Fällen die Farbe der alkoholischen Lösung von Aldehyd und Amin. Mehrmals tritt hier eine auffallend tiefe Farbe auf, die weder von den Bestandteilen, noch vom Anil herrühren kann. Die Molekülverbindung konnte allerdings nie in festem Zustand isoliert werden. Dies wird vor allem auf ihre geringe Kon-

[17]) Reddelien, A. 388, 165, (1912); C. 1920 I, 525.

zentration, dann vielleicht noch auf ihre Leichtlöslichkeit zurückzuführen sein. Eine verhältnismäßig stark konzentrierte alkoholische Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd und p-Nitranilin ist dunkelrot. Während die alkoholische Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd farblos, die des p-Nitranilins gelb und die von p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin orangefarbig ist. Sämtliche Lösungen natürlich von entsprechender Konzentration.

Daß die rote Farbe der alkoholischen Lösung von p-Nitranilin und p-Dimethylamino-benzaldehyd nicht von einer Molekülverbindung herrühren kann, bei der die Nitrogruppe mit der Dimethylaminogruppe verbunden ist, beweist folgender Versuch, bei dem außerdem ein Fortschreiten der Reaktion nicht möglich ist.

Es wurden äquimolekulare Mengen von p-Dimethylaminobenzaldehyd und p-Nitro-dimetylanilin in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Diese Lösung ist gelb, die des reinen p-Nitro-dimethylanilins hat dieselbe Farbe. Eine Molekülverbindung ist also höchstwahrscheinlich in diesem Fall nicht entstanden.

Die Spaltung der Molekülverbindung in der einen oder der andern Richtung ist nun in weitgehendem Maße von den beiden Substituenten R und R' abhängig. Dies kann in sehr schöner Weise mit den eingeführten Substituenten gezeigt werden. Je nachdem die beiden H-Atome der Aminogruppe und das O-Atom der Aldehydgruppe unter dem Einfluß einer positiven oder negativen Gruppe stehen, findet die Spaltung statt.

Die Stärke des Einflusses kann verglichen werden. Man kondensiert durch Erhitzen unter Durchleiten von Wasserstoff, dieser nimmt das abgespaltene Wasser mit und verhindert zugleich die Oxydation des Aldehyds. Das Wasser wird aufgefangen und gewogen; die Dauer der Abspaltung der Gesamtwassermenge gibt ein Maß für die Leichtigkeit der Reaktion.

Ein weiterer Vergleichsmaßstab ist die Bildung der Anile durch Kondensation in kalter alkoholischer Lösung. Eine Anzahl von Anilen kann nicht auf diesem Wege dargestellt werden.

Am leichtesten vollzieht sich die Anilbildung von Benzaldehyd und Anilin. Die Dauer der direkten oder in Lösung vor sich gehenden Reaktion ist außerordentlich kurz. Die Bestandteile reagieren fast momentan.

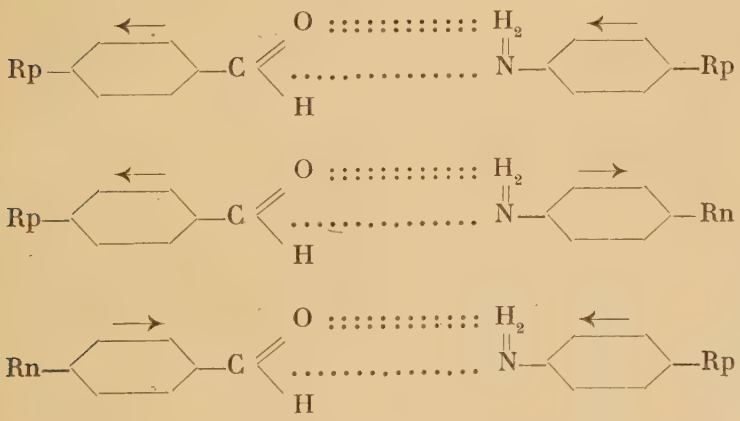
Andererseits nimmt der Benzaldehyd eine Sonderstellung ein, wie dies übrigens in der organischen Chemie bei den einfachsten Gliedern einer Verbindungsreihe öfters der Fall ist. So gelang z. B. die Kondensation mit p-Aminobenzonitril unter allen versuchten Bedingungen nicht.

Mit p-Nitranilin bildet Benzaldehyd zunächst ein Ausweichprodukt, das Benzal-bis-p-nitranilin [18]).

Der Einfluß der Substituenten auf die Anilbildung.

Auf Grund folgender Vorstellung kann man sich ein Bild von dem Einfluß der Substituenten machen: Wenn am Aldehyd in p-Stellung eine negative Gruppe sitzt, so übt sie auf das ebenfalls negative O-Atom der Aldehydgruppe eine abstoßende Wirkung aus. Beim Amin zeigt eine negative Gruppe anziehenden Einfluß auf die beiden H-Atome des Aminrestes. Abstoßung erfolgt durch positive Gruppen. Für die Bildung substituierte Anile ergibt sich dann folgendes Schema:

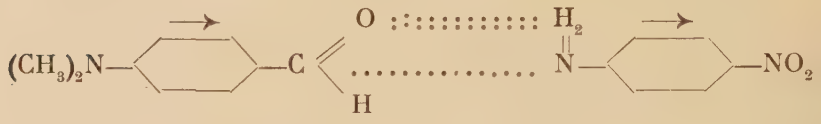
Rp = positives Radikal. Rn = negatives Radikal.



[18]) Miller und Rohde, B. 25, 2053 (1892); C. 1902 I, 870. Beilstein III, 29.

Entweder wird die Molekülverbindung wieder in Aldehyd und Amin zerlegt oder es erfolgt Wasserabspaltung und damit Anilbildung.

Das beste Beispiel ist die Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit p-Nitranilin. Diese gelingt nicht in alkoholischer Lösung; beim direkten Erhitzen der Bestandteile entsteht ebenfalls kein Anil. Dieses wurde bisher immer auf dem Umweg über das schwer lösliche Chlorhydrat hergestellt. Die angenommene Molekülverbindung, die zuerst entsteht, hat auf der Aldehydseite, die



stark positive Dimethylaminogruppe, diese zieht das negative O-Atom des Aldehydrestes an. Auf der Aminseite übt die stark negative Nitrogruppe ebenfalls eine anziehende Wirkung auf die beiden positiven H-Atome der Aminogruppe aus. Die Molekularverbindung hat deshalb sehr starke Neigung, nicht Wasser abzuspalten, sondern in Aldehyd und Amin zu zerfallen. Dies beweist die Schwierigkeit der direkten Darstellung.

Ist nun eine Molekülverbindung tatsächlich immer vorhanden, wenn auch nur in geringer Konzentration, so muß sich die direkte Kondensation auch da erzwingen lassen, wo die Neigung zur Wasserabspaltung nur gering ist.

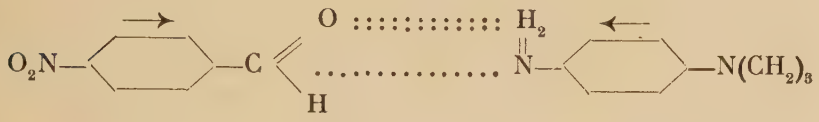
Dies gelang auch bei der schwierigsten Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd und p-Nitranilin.

Die Bestandteile werden tagelang zusammen erhitzt, das abgespaltene Wasser wird durch ständiges Durchleiten von Wasserstoff weggeschafft, dadurch wird das Gleichgewicht gestört und die Wasserabspaltung der Molekülverbindung und damit die Anilbildung zum Fortschreiten gezwungen. Durch genügend langes Erhitzen unter ständigem Durchleiten des Gases gelingt es, die Anilbildung quantitativ zu gestalten.

Die Kondensation in alkoholischer Lösung unter Zusatz von HCl als Katalysator gelingt ebenfalls, liefert aber eine schlechte

Ausbeute. Die Schwierigkeit der Kondensation liegt eben in der hemmenden Wirkung der auf beiden Seiten befindlichen Substituenten.

Umgekehrt findet die Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd und p-Amino-dimethylanilin außerordentlich leicht statt. In der sich



bildenden Molekülverbindung steht das negative O-Atom der Aldehydgruppe unter dem abstoßenden Einfluß der stark negativen Nitrogruppe und die beiden positiven H-Atome unter dem, der ebenfalls stark positiven Dimethylaminogruppe. Also auch hier abstoßender Einfluß. Die Wasserabspaltung wird stark gefördert. Das Anil muß sich sehr leicht bilden, dies ist auch tatsächlich der Fall. Es fällt beim Zusammengehen der alkoholischen Lösungen von p-Nitrobenzaldehyd und p-Amino-dimethylanilin fast augenblicklich aus.

Der hemmende oder fördernde Einfluß der Substituenten auf die Molekülverbindungen in bezug auf ihre Wasserabspaltung oder Zerlegung in Aldehyd und Amin nimmt natürlich ab, wenn weniger stark positive oder negative Gruppen verwendet werden.

Die stark negative Nitrogruppe übt auf der Aminseite stets eine stark hemmende Wirkung aus. Sämtliche Anile, die durch Kondensation mittels p-Nitranilin gewonnen worden sind, können nicht in alkoholischer Lösung dargestellt werden; d. h. in der Kälte, meist sogar nicht einmal durch Kochen. Es sind dies die Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd, Piperonal, p-Dimethylamino-Anis- und p-Nitrobenzaldehyd.

Die Nitrogruppe auf der Aldehydseite fördert die Wasserabspaltung sehr stark. Die Kondensationen mit p-Nitrobenzaldehyd gehen leicht; so z. B. mit Anilin und p-Anisidin. Die Anilbildung findet bei beiden in kalter alkoholischer Lösung sehr rasch statt.

Im p-Nitro-benzal-p'-nitranilin $O_2N.C_6H_4CH:N.C_6H_4.NO_2$ sitzen auf beiden Seiten Nitrogruppen. Also auf der einen Seite

Hemmung und auf der andern Förderung der H_2O-Abspaltung, und zwar überwiegt die Hemmung, denn in alkoholischer Lösung findet die Kondensation noch nicht statt. Bei direktem Erhitzen der Bestandteile bekommt man wie in anderen Fällen das Anil relativ leicht.

Die weniger stark negative Nitrilgruppe hat auf der Aminseite bei weitem nicht den Einfluß wie die Nitrogruppe. Sämtliche mit Hilfe von p-Aminobenzonitril dargestellten Anile entstehen in kalter alkoholischer Lösung. Bis zum Eintritt der Kristallisation vergehen immerhin 15 bis 20 Stunden. Eine deutlich wahrnehmbare Hemmung ist also noch vorhanden. Beispiele sind die Kondensationen von p-Aminobenzonitril mit Anis-, p-Nitro- und p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Der die Wasserabspaltung und damit die Anilbildung fördernde Einfluß des negativen Halogens am Aldehydrest entspricht in seiner Wirkung nicht ganz dem hemmenden der Nitrilgruppe am Aminrest.

p-Chlor-benzal-p'-aminobenzonitril $Cl . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CN$ entsteht in alkoholischer Lösung nur durch Erhitzen aus seinen Bestandteilen.

Die hemmende Wirkung der beiden positiven Gruppen (Methoxyl- und Dimethylaminogruppe) tritt am Aldehydrest am besten zutage, wenn am Aminrest noch eine negative Gruppe sitzt. Die schwierige Darstellung von p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin ist schon erwähnt. Ferner sind bei den negativen Gruppen bereits angeführt p-Dimethylamino-benzal-p'-aminobenzonitril $(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CN$ und Anisal-p-aminobenzonitril $CH_3 . O . C_6H_4CH : N . C_6H_4 . CN$.

Wenn diese Gruppen auf beiden Seiten vorhanden sind, so entstehen die Anile noch leicht in kalter alkoholischer Lösung. Es sind dies:

p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-dimethylanilin
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$ und
Anisal-p-anisidin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$ und die beiden Isomeren
p-Dimethylamino-benzal-p'-anisidin
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$;

Anisal-p-amino-dimethylanilin

$CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . N . (CH_3)_2$.

In Übereinstimmung mit der oben dargelegten Theorie wird die Wasserabspaltung besonders begünstigt, wenn auf der Aldehydseite eine negative, auf der Aminseite eine positive Gruppe sitzt. Leicht und rasch entstehen durch Kondensation von Aldehyd und Amin in alkoholischer Lösung folgende Anile:

p-Nitro-benzal-p'-anisidin $O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$,
p-Chlor-benzal-p'-anisidin $Cl . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$ und
p-Nitro-benzal-p'-amino-dimethylanilin

$O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$.

Zusammenfassend kann hier festgestellt werden: der die Anilbildung hemmende Einfluß ist besonders ausgeprägt bei der negativen Nitrogruppe, wenn sie am Aminrest der Molekülverbindung sitzt. Die übrigen angewandten Substituenten, und zwar die negativen und positiven, zeigen ihren fördernden und hemmenden Einfluß am besten, wenn sie mit einer Gegengruppe kombiniert sind.

Der Einfluß von Katalysatoren auf die Anilbildung.

Reddelien[19]) hat gezeigt, daß die Darstellung der Anile mit Katalysatoren vor allem mit Halogenwasserstoffsäuren beschleunigt wird. Von uns wurde versucht, die Reaktionen zu beschleunigen mit HCl, HBr, J und NH_3.

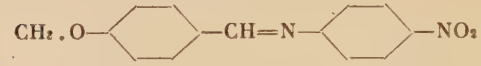
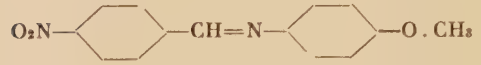
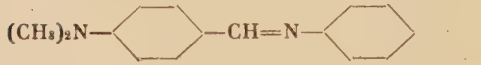
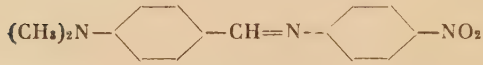
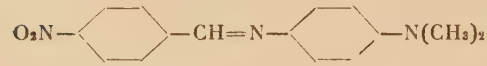
Bei der Synthese von Anisal-p-anisidin durch Kondensation von Anisaldehyd und p-Anisidin in alkoholischer Lösung wurde festgestellt, daß die Reaktion, die sonst zwei Minuten dauert, in wenigen Sekunden beendet ist.

Wahrscheinlich sind es hier die H-Ionen, die eine Beschleunigung der Reaktion herbeiführen. Gibt man zu der alkoholischen Lösung von Anisaldehyd und p-Anisidin sofort eine Spur NaOH, so wird die Reaktion stark verzögert; sie dauert jetzt eine volle Stunde.

[19]) Reddelien, C. 1920 I, 525.

Die Farbe der Anile.

Die Farben der Anile folgen den allgemeinen Farbregeln. In folgender Tabelle sind einige Isomere einander gegenübergestellt.

Anil	Farbe	
	gelb	
	goldorange	
	schwachgelb	
	orange	
	orangerot	II. ziegelrot
	violett bis kupferrot	

Aus diesen Gegenüberstellungen können wir die Regel feststellen: Auxochrome Gruppen führen eine stärkere Farbvertiefung herbei, wenn sie am Aminrest sitzen, als wenn sie am Aldehydrest vorhanden sind.

Bei folgenden Anilen sind phototrope Modifikationen beobachtet worden: o-Nitro-benzal-p-amino-benzonitril ist gelb. Läßt man diese gelbe Substanz längere Zeit in hellem Licht stehen, so wird sie langsam rot. In direktem Sonnenlicht dauert die Umwandlung nur ganz kurze Zeit. Bei langem Aufbewahren im Dunkeln wird die rote Substanz wieder langsam gelb.

Dieses Anil ist zugleich noch thermotrop.

Ferner ist bei dem bereits bekannten p-Dimethylaminobenzal-p'-nitranilin eine phototrope Modifikation beobachtet worden. Das gewöhnlich erhaltene Anil kristallisiert in orangeroten Blättchen; die zweite Form in ziegelroten Nädelchen.

Hervorzuheben ist noch, daß beide Formen einen starken Unterschied in der Fluoreszenz zeigen. Die gewöhnliche Form fluoresziert bei ultravioletter Bestrahlung schwach orange, während die andere ein auffallend stark leuchtendes Ziegelrot zeigt.

Die Spaltung der freien Anile.

Nach der oben dargelegten Theorie ist die Anilbildung ein Gleichgewichtsprozeß zwischen Aldehyd, Amin, Molekülverbindung, Anil und Wasser. Die Anilspaltung ist nur eine Umkehrung der Anilbildung. Wenn dies richtig ist, so müssen sich diejenigen Anile verhältnismäßig leicht spalten lassen, deren Molekülverbindungen nur schwer Wasser abspalten, die aber leicht wieder in Aldehyd und Amin zerlegt werden. Praktisch ausgedrückt sind das diejenigen Anile, die sich durch Kondensation ihrer Bestandteile in kalter alkoholischer Lösung nicht bilden. Diese Forderung der Theorie wird bei ihnen erfüllt, sie alle können durch längeres Kochen in wässriger alkoholischer Lösung gespalten werden.

Kocht man z. B. Anisal-p-nitranilin in 96%igem Alkohol, so wird es innerhalb 16 Stunden gespalten. Bei Anwesenheit einer noch größeren Wassermenge wie in 80%igem Alkohol dauert die Spaltung derselben Menge nur acht Stunden. Man kann den Vorgang an dem langsamen Übergang der Farbe von orange nach gelb verfolgen. Nach dem Erkalten kristallisiert p-Nitranilin aus.

Gibt man zu Lösungen in denselben Konzentrationsverhältnissen wie oben noch eine Spur Säure, so geht die Spaltung viel schneller vor sich. Bei p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin dauert sie nur noch zwei Stunden, während sonst 12 bzw. 16 Stunden bis zur völligen Spaltung vergehen.

Jedes Anil kann so gespalten werden; damit ist die völlige Umkehrarbeit aller Vorgänge erwiesen.

Bemerkenswert ist, daß ein Katalysator, der eine Reaktion im Sinne der Anilbildung beschleunigt, unter Änderung der Reaktionsdauer auch die Spaltung fördert.

Von praktischer Bedeutung ist noch das Ergebnis, daß wasserhaltige Lösungsmittel zum Umkristallisieren der Anile nicht geeignet sind.

Versuchsteil.

p-Aminobenzonitril.

Die in der Literatur angeführten Darstellungsmethoden von Engler, Fricke und Grieß[20]) durch Reduktion von p-Nitrobenzonitril mit naszierendem Wasserstoff aus Eisen und Salzsäure in der Kälte oder aus Eisessig und Zink in der Hitze, geben eine sehr schlechte Ausbeute. Außerdem erhält man nach diesen Methoden stets eine Substanz, die nicht vollkommen farblos ist. Diese hat einen mehr oder weniger starken rötlichen Schimmer, der durch Umkristallisieren und Reinigen mit Tierkohle nicht beseitigt werden kann. Wahrscheinlich rührt die Farbe von einem Azokörper her, der spurenweise vorhanden ist.

Anile, die mit diesem nicht ganz reinen Nitril hergestellt wurden, weisen, wie nachher festgestellt wurde, eine bedeutend tiefere Farbe auf, als die mit ganz reiner Substanz gewonnenen.

Ich habe versucht, die Methoden von Engler, Fricke und Grieß zu verbessern; dies gelang aber nicht. Die Schwierigkeit liegt darin, daß die Nitrilgruppe leicht verseift wird, wenn die Lösungen sauer oder alkalisch sind. Da bei den obigen Methoden diese Schwierigkeiten nicht beseitigt werden konnten, wurde nach einer neuen Methode gesucht.

Nach vielen vergeblichen Versuchen wird in der Reduktion mit Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$) eine außerordentlich elegante und rasche Methode zur Darstellung des p-Amino-benzonitrils aus p-Nitrobenzonitril gefunden.

3 g p-Nitrobenzonitril werden mit einem großen Überschuß (15 g) Natriumhyposulfit vermischt in einem Erlenmeyer von 300 ccm. Dazu gibt man 50 ccm Wasser; dann wird kräftig umgeschüttelt.

[20]) A. 149, 302; C. 1903 II, 113; B. 7, 1322 (1876). Beilstein II, 1273.

Während des Durchschüttelns beginnt nun bereits die Reduktion. Die Lösung färbt sich gelb, es tritt starke Erwärmung ein, der größte Teil der ungelösten Substanz geht in Lösung. Das bereits entstandene p-Aminobenzonitril schwimmt in großen, öligen, gelben Tropfen auf der Lösung herum. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es unbedingt nötig, kräftig umzuschütteln. Um die Reaktion vollends zu Ende zu bringen, wird nun noch ca. ¼ Std. lang gekocht; während des Kochens ersetzt man das verdampfende Wasser wieder. Man filtriert heiß von den Verunreinigungen ab, beim Kochen ist alles in Lösung gegangen. Man läßt langsam abkühlen; die vollkommen farblose Lösung trübt sich, dann erscheinen lange, schneeweiße Nadeln vom F: 86°.

Das p-Aminobenzonitril wird dann am besten aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute 1,9 g oder 62 % d. Th.

Es ist wichtig, die angegebene Wassermenge einzuhalten, denn bei zu wenig Wasser kristallisieren anorganische Bestandteile mit aus, bei zu viel Wasser wird die Ausbeute verschlechtert.

p-Nitrobenzonitril.

Das p-Nitrobenzonitril [21]) wurde nach bekannter Methode aus p-Nitranilin durch Diazotieren und nachfolgender Sandmeyerscher Reaktion hergestellt. Das Verfahren wurde etwas modifiziert. Die Trennung des p-Nitrobenzonitrils aus dem Reaktionsgesuch erfolgte durch Wasserdampfdestillation. Dadurch erhält man sofort ein reines Produkt.

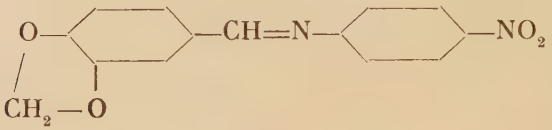
Die Anile.

Man gibt äquimolekulare Mengen von Aldehyd und Amin zusammen; ein kleiner Überschuß an Aldehyd ist günstig. Die Kondensation erfolgt durch dreistündiges Erhitzen im Ölbad auf 120°. Diese Methode liefert sehr gute Ausbeuten. Von den für die Untersuchungen herangezogenen Anilen sind bereits bekannt:

[21]) B. 7, 132 (1874); 28, 675, (1895); 42, 3597 (1909); C. 1909 II, 1804; Beilstein II, 1273; II+, 775.

Benzal-anilin[22]); Benzal-p-anisidin[23]); Anisal-anilin[24]); p-Nitro-benzalanilin[25]); Benzal-p-nitranilin[26]); p-Nitro-benzal-p'-anisidin[27]); p-Dimethylamino-benzanilin[28]); p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin[29]); p-Nitro-benzal-p'-amino-dimethylanilin[30]); Anisal-p-amino-dimethylanilin[31]); p-Dimethylamino-benzal-p'-anisidin[32]); p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-dimethylanilin[33]); p-Nitro-benzal-p'-nitranilin[34]); Anisal-p-anisidin[35]).

Piperonal-p-nitranilin.



1,5 g p-Nitranilin werden mit 3 g Piperonal gemischt und zusammengepulvert. Das Gemisch wird in einem kleinen Erlenmeyer, der mit einem Steigrohr versehen ist, drei Stunden lang im Ölbad bei einer Temperatur von 120° C erhitzt. Beim Abkühlen erfolgt sofort Kristallisation. Die harte Kristallmasse wird pulverisiert, dann zur Entfernung des überschüssigen Piperonals mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand wird dann mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält schöne gelbe Nadeln vom F: 216°.

Ausbeute 2,6 g oder 89 % d. Th.

Das Anil ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Benzol.

---

[22]) A. 381, 244.
[23]) B. 34, 783 (1901).
[24]) C. 1909 I, 280.
[25]) B. 14, 2526 (1881).
[26]) B. 25, 2053 (1892); 34, 833 (1901); 35, 990 (1902); C. 1902 I, 870. Beilstein III, 79.
[27]) C. 1909 I, 280.
[28]) B. 35, 3573 (1902).
[29]) C. r. 134, 550; Beilstein III, 22; C. 1902 I, 874.
[30]) B. 35, 1239 (1902); C. 1902 I, 1001; 1907 I, 108. Beilstein IV, 393.
[31]) B. 18, 574 (1885); A. 241, 343; C. 1908, I, 1540.
[32]) B. 35, 3575 (1902).
[33]) B. 31, 2252 (1898); 26, 1041 (1893); 28, 111 u. 326 (1895); 37, 857 (1904). C. 1904 I, 1206; 1920 III, 84; Beilstein IV, 596; IV+ 394.
[34]) C. 1902 II, 1167; Am. Soc. 43, 627 (1902); C. 1921 III, 308.
[35]) B. 34, 832 (1901); C. 1915 II, 1003; C. 1925 I, 1308; Beilstein III±, 261.

Mit konzentrierter Salzsäure übergossen, gibt das Anil ein rotes Salz. In konzentrierter H_2SO_4 löst es sich leicht in der Kälte mit tiefroter Farbe. Von verdünnter HCl wird es in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in seine Bestandteile zerlegt.

Die Substanz fluoresziert im ultravioletten Licht stark gelb. Die Tatsache ist insofern auffällig, als Nitrokörper meistens nicht fluoreszieren.

0.2102 g Sbst.: 0.4783 g CO_2, 0.0717 g H_2O;
0.1832 g Sbst.: 16,8 ccm N (23 °, 742 mm).
$C_{14}H_{10}O_4N_2$ (270) Ber.: C 62.22 H 3.70 N 10.37 %
Gef.: C 62.09 H 3.82 N 10.41 %.

Chlorhydrat:

In die gesättigte benzolische Lösung wird trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Ein Eindringen von Feuchtigkeit in die Apparatur muß peinlichst vermieden werden. Ebenso kann natürlich nur gut getrocknetes Benzol Verwendung finden. Man leitet zehn Minuten lang ein. Aus der gelben Lösung beginnt sich sofort ein roter Niederschlag abzuscheiden. Er ist ganz fein kristallin, unter dem Mikroskop erkennt man feine Nädelchen. Das Chlorhydrat wird rasch abgesaugt, dann eine Stunde lang im evakuierten Schwefelsäureexsikkator getrocknet. Hierauf wird der Chlorgehalt bestimmt. (Die Methode wird beim nächsten Präparat beschrieben.) Die Substanz darf im Schwefelsäureexsikkator nicht länger getrocknet werden, sonst tritt eine langsame HCl-Abspaltung ein.

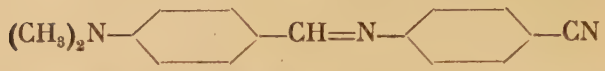
Chlorbestimmung:

0.1674 g Sbst.: 0.0800 g AgCl
$C_{14}H_{10}O_4N_2Cl$ (306.5) Ber.: Cl 11.58 %
Gef.: Cl 11.83 %.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, das Chlorhydrat ist wie fast alle andern sehr zersetzlich.

Wird das Salz mit Pyridin übergossen, so wird es momentan entfärbt, dann tritt Lösung ein. Die Farbe dieser Lösung ist gelb und entspricht der des Anils.

p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-benzonitril.



2 g p-Aminobenzonitril werden mit 3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd wie oben kondensiert. Das gelbe Rohprodukt wird mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Schöne gelbe Nadeln vom F: 171 °.

Ausbeute 3,6 g oder 85 % d. Th.

Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Benzol und Chloroform.

0.2062 g Sbst.: 0.5822 g CO_2, 0.1131 g H_2O.

0.1894 g Sbst.: 28,4 ccm N (21 °, 739 mm).

$C_{16}H_{15}N_3$ (249) Ber.: C 77.11 H 6.02 N 16.87 %.

Gef.: C 77.02 H 6.13 N 16.95 %.

0,2 g p-Aminobenzonitril und 0,25 g p-Dimethylamino-benzaldehyd werden in 5 ccm Alkohol gelöst. Läßt man diese Lösung stehen, so scheiden sich nach 24 Stunden die gelben Kristalle des Anils ab. Sie erscheinen diesmal in derben Blättchen, die denselben Schmelzpunkt von 171 ° haben, wie die oben angeführten gelben Nadeln. Beim Umkristallisieren aus Ligroin erhält man dann wieder die gelben Nadeln vom F: 171 °.

Die Ausbeute ist auch hier nahezu quantitativ.

Zur einen Synthese kann die Kondensation natürlich durch Erhitzen beschleunigt werden.

Obige Synthese des Anils in kalter alkoholischer Lösung wurde wie alle folgenden zum Vergleich der Leichtigkeit der Anilbildung ausgeführt.

Chlorhydrat:

Beim Einleiten von HCl in die gesättigte benzolische Lösung fällt sofort ein orangefarbiger, fein kristalliner Niederschlag aus. Das Salz wird wie oben behandelt. Es ist ebenfalls sehr zersetzlich und darf nicht länger als eine Stunde im Schwefelsäureexsikkator getrocknet werden.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes geschieht folgendermaßen: Eine abgewogene Menge der halochromen Verbindung (etwa 0,2 g) wird in ein Becherglas von 300 ccm gegeben. Dazu werden 150 ccm H_2O zugesetzt; diese Lösung wird schwach salpetersauer gemacht.

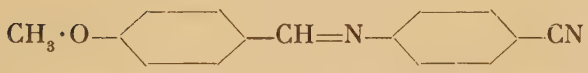
Man erhitzt nun solange, bis alles zersetzt und in Lösung gegangen ist. Dies sieht man im vorliegenden Fall daran, daß die anfänglich gelbe Lösung vollkommen farblos geworden ist. Die dabei entstandenen Chlorionen werden als Chlorsilber ausgefällt und gewogen. Die Methode liefert gute Ergebnisse. Voraussetzung dazu ist eine rasche Behandlung des zersetzlichen Chlorhydrates.

Das Chlorhydrat des p-Dimethylamino-benzal-p'-aminobenzonitrils wird von Pyridin sofort entfärbt.

Chlorbestimmung:

0,2342 g Sbst.: 0.1175 g AgCl
$C_{16}H_{16}N_3Cl$ (285,5) Ber.: Cl 12.45 %.
Gef.: Cl 12.41 %.

Anisal-p-amino-benzonitril.



1 g p-Aminobenzonitril mit 1,5 g Anisaldehyd kondensiert, gab 1,7 g Anisal-p-aminobenzonitril oder 85 % der Theorie. Das Rohprodukt wird aus Ligroin umkristallisiert. F: 106 °. Es entsteht hieraus in farblosen Nadeln, die einen leicht gelbgrünen Stich haben.

Das Anil ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Alkohol, Ligroin, unlöslich in Petroläther.

0.1834 g Sbst.: 0.5137 g CO_2, 0.0850 g H_2O.
0.1652 g Sbst.: 18,0 ccm N (18 °, 732 mm).
$C_{15}H_{12}ON_2$ (236) Ber.: C 76.27 H 5.08 N 11.86 %.
Gef.: C 76.39 H 5.19 N 11.94 %.

Die farblose, kalte, alkoholische Lösung scheidet erst nach ungefähr 24 Stunden das Anil aus, und zwar in harten, derben Kristallen.

Chlorhydrat:

Dieses kristallisiert aus Benzol in gelben, feinen Nädelchen. Es entspricht in seinen Eigenschaften den schon besprochenen Chlorhydraten. Von einer Schmelzpunktsbestimmung wurde abgesehen.

da die Salze schon weit unter ihrem Schmelzpunkt sich zu zersetzen beginnen und diese deshalb völlig ungenau sind.

Jedoch kann festgestellt werden, daß die Schmelzpunkte der halochromen Verbindungen stets viel höher sind, als die der entsprechenden freien Anile.

Das Anisal-p-amino-benzonitril-chlorhydrat zeigt schwach gelbe Fluoreszenz.

Chlorbestimmung:

0.1428 g Sbst.: 0.0762 g AgCl
$C_{15}H_{13}ON_2Cl$ (272,5) Ber.: Cl 13.03 %.
Gef.: Cl 13.21 %.

Ausbeute nahezu quantitativ.

p-Nitro-benzal-p'-amino-benzonitril.

2,4 g p-Aminobenzonitril und 3,2 g p-Nitro-benzaldehyd wurden innig vermischt und drei Stunden lang auf 120 ° erhitzt. Beim Erkalten kristallisierte rasch eine gelbe Substanz aus. Sie wurde aus Benzol umkristallisiert. Gelbe Nadeln F: 185 °.

Ausbeute 4,6 g oder 89 % d. Th.

Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin. Aus Essigsäureanhydrid erhält man die Substanz in ziemlich hellgelben, feinen, filzigen Nadeln F: 185—186 °. Wird das Anil aber aus Alkohol umkristallisiert, so erhält man goldgelbe Nadeln.

Wird der Körper mit konzentrierter HCl übergossen, so tritt keine Umwandlung und keine Farbänderung ein. Beim Erhitzen mit verdünnter HCl wird das Anil völlig gespalten. Die gelbe Lösung wird farblos. Beim Abkühlen kristallisiert p-Nitrobenzaldehyd aus (F: 106 °).

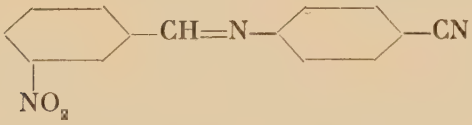
0.1903 g Sbst.: 0.4676 g CO_2, 0.0631 g H_2O.
0.1638 g Sbst.: 24,65 ccm N (22 °, 760 mm).
$C_{14}H_9O_2N_3$ (251) Ber.: C 66.93 H 3.58 N 16.73 %.
Gef.: C 67.01 H 3.71 N 16.84 %.

p-Nitrobenzaldehyd ist in kaltem Alkohol schwer löslich. Man löst deshalb 0,25 g des Aldehyds in 3 ccm Alkohol unter Kochen, man läßt abkühlen und gibt zu der Lösung 0,2 g p-Aminobenzonitril. Erst nach 16 Stunden erscheinen die gelben Nadeln des Anils F: 185 °.

Wird das Gemisch der Bestandteile in Alkohol 5 Minuten lang gekocht, dann rasch abgekühlt, so kristallisiert p-Nitrobenzaldehyd aus.

Ein Salz dieses Anils konnte nicht dargestellt werden. Beim Einleiten von HCl in die gesättigte benzolische Lösung des Anils entstand zunächst kein Niederschlag. (Alle auf diese Weise gewonnenen Salze beginnen sofort aus der Lösung auszufallen.) Nach einigen Minuten wurde die gelbe Lösung farblos und es fiel ein farbloser Niederschlag aus. Der weiße Rückstand besteht zum größten Teil aus p-Nitrobenzaldehyd und salzsaurem p-Aminobenzonitril; der geringe Rest ist wahrscheinlich p-Nitrobenzalchlorid.

m-Nitro-benzal-p-amino-benzonitril.



2 g p-Aminobenzonitril wurden mit 2,4 g m-Nitrobenzaldehyd nach inniger Mischung drei Stunden lang auf 120 ° erhitzt. Es fand eine reichliche Wasserabspaltung statt. Beim Abkühlen erstarrte das Kondensationsprodukt zu einer farblosen Masse; diese wurde nach dem Zerkleinern aus Alkohol umkristallisiert F: 151 °.

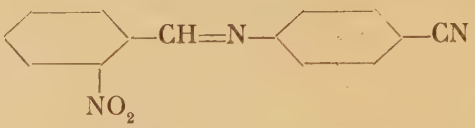
Ausbeute 3,7 g oder 87 % d. Th.

Die Löslichkeitsverhältnisse in den verschiedenen Lösungsmitteln entsprechen vollkommen denen des p-Nitro-benzal-p'-aminobenzonitrils.

0.1834 g Sbst.: 0.4526 g CO_2, 0.0545 g H_2O.
0.1584 g Sbst.: 23,6 ccm N (23 °, 748 mm).
$C_{14}H_9O_2N_3$ (251) Ber.: C 66.93 H 3.58 N 16.80 %.
Gef.: C 67.91 H 3.33 N 16.84 %.

Wie bei der p-Verbindung, konnte auch hier kein Chlorhydrat dargestellt werden.

o-Nitro-benzal-p-amino-benzonitril.



2 g p-Aminobenzonitril mit 2,4 g o-Nitrobenzaldehyd ergaben nach dreistündigem Erhitzen auf 120 °, Abkühlenlassen und Umkristallisieren aus Benzol 3,9 g Anil oder 91 % der Theorie. Aus Benzol F: 136 °. Gelbe Blättchen.

Die Löslichkeitsverhältnisse in den verschiedenen Lösungsmitteln sind wie die von p- und m-Nitro-benzal-p'-amino-benzonitril.

Das Anil existiert in zwei Modifikationen. Werden die gelben Kristalle vom Schmelzpunkt 135 °, die man entweder in Blättchen oder feinen Nadeln erhält, dem Licht längere Zeit ausgesetzt, so verwandeln sie sich allmählich in rote Kristalle. Die Umwandlung geht natürlich am schnellsten, wenn man die Kristalle in möglichst weiter Schicht ausbreitet. Der Vorgang kann außerordentlich beschleunigt werden, wenn man die gelbe Substanz dem direkten Sonnenlicht aussetzt, in 15 Minuten ist dann die Umwandlung vollzogen. Die roten Kristalle gehen bei längerem Lagern im Dunkeln allmählich wieder in die gelben über.

Wenn man nun versucht, den Schmelzpunkt der roten Substanz zu bestimmen, so wandelt sich dieser bei ca. 110 ° in die gelbe um und schmilzt dann normal bei 135 °. Beim Umkristallisieren der roten Substanz erhält man stets die gelbe. Man kann die beiden Modifikationen also leicht ineinander umwandeln.

Die Analysen der beiden Modifikationen stimmen miteinander überein, es wird deshalb hier nur eine angeführt.

0.1921 g Sbst.: 0.4706 g CO_2, 0.0636 g H_2O.

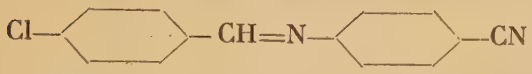
0.1538 g Sbst.: 23 ccm N (22 °, 740 mm).

$C_{14}H_9O_2N_3$ (251) Ber.: C 66.93 H 3.58 N 16.72 %.

Gef.: C 66.81 H 3.71 N 16.79 %.

Ein Chlorhydrat konnte ebenfalls nicht erhalten werden.

p-Chlor-benzal-p'-amino-benzonitril.



Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es bei dieser Kondensation gut, die Temperatur auf 140° zu erhöhen, auch wird die Kondensationsdauer zweckmäßig auf fünf Stunden gebracht.

Es wurden 1 g p-Aminobenzonitril mit 1,2 g p-Chlorbenzaldehyd durch fünfstündiges Erhitzen bei 140° kondensiert. Nach dem Abkühlen entstand ein farbloses Kondensationsprodukt, das aus Alkohol umkristallisiert wurde. F: 169°. Weiße Nadeln.

Ausbeute 1,6 g oder 79 % d. Th.

Die Umkristallisation macht etwas Schwierigkeiten. Das Anil ist schwer löslich in Alkohol, und in Ligroin so gut wie unlöslich. Man kristallisiert noch am besten mehrmals aus Alkohol um.

0.2231 g Sbst.: 0.5701 g CO_2, 0.0837 g H_2O.
0.1490 g Sbst.: 15,4 ccm N (25°, 756 mm)
$C_{14}H_9N_2Cl$ (240,5) Ber.: C 69.85 H 4.74 N 11.64 %.
Gef.: C 69.69 H 4.20 N 11.82 %.

Ein Chlorhydrat konnte nicht dargestellt werden.

Cinnamal-p-amino-benzonitril.

Für die Kondensation wurde der Zimtaldehyd durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Kondensation gestaltet sich sehr schwierig, da außerordentlich leicht Verharzung eintritt. Selbst wenn diese nur gering ist, ist eine Trennung des Kondensationsproduktes von dem Harz nicht mehr möglich.

Bei einer Temperatur von 120° trat nach kurzer Zeit völlige Verharzung ein.

Es wurden 2 g p-Aminobenzonitril mit 2,4 g Zimtaldehyd zusammengebracht. Das Nitril löste sich bereits in der Kälte in dem Aldehyd auf. Man kondensierte durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad, zur Vermeidung der Oxydation des Aldehyds wurde Kohlensäure durchgeleitet. Man erhielt ein rotes Öl, das

beim Anreiben zu einem gelben Brei erstarrte. Dieser wurde durch Aufstreichen auf Tonteller getrocknet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin erhielt man feine, gelbe Nädelchen, die von 99 bis 100 ° schmelzen.

Ausbeute 3,1 g oder 78 % d. Th.

Das Anil ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Aceton, unlöslich in Petroläther.

0.2123 g Sbst.: 0.6434 g CO_2, 0.1015 g H_2O.
0.1289 g Sbst.: 13,7 ccm N (22 °, 734 mm).
$C_{16}H_{12}N_2$ (232) Ber.: C 82.76 H 5.17 N 12.07 %.
Gef.: C 82.65 H 5.35 N 12.15 %.

Chlorhydrat:

Das durch Einleiten von HCl in die gesättigte, benzolische Lösung des Anils erhaltene Chlorhydrat kristallisiert in orangegelben Nadeln. Beim Liegen an der Luft zersetzt es sich langsam.

Die Substanz fluoresziert schwach orange im ultravioletten Licht. Im Gegensatz zum Anil selbst, das keine Fluoreszenz zeigt.

Chlorbestimmung:

0.2112 g Sbst.: 0.1165 g AgCl
$C_{16}H_{13}N_2Cl$ (268,5) Ber.: Cl 13.22.
Gef.: Cl 13.34.

Anisal-p-nitranilin.

Die Substanz wurde durch direktes Erhitzen von 1,3 g Anisaldehyd und 1,4 g p-Nitranilin auf 120 ° während drei Stunden erhalten. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer festen, gelben Masse; diese wurde durch Aufstreichen auf Tonteller getrocknet, dann aus Ligroin umkristallisiert. F: 122 °. Gelbe Nadeln.

Ausbeute 2,4 g oder 91 % d. Th.

Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwerer in Benzol und Ligroin.

0.1892 g Sbst.: 0.4567 g CO_2, 0.0825 g H_2O.
0.1726 g Sbst.: 16,9 ccm (22 °, 745 mm).
$C_{14}H_{12}O_3N_2$ (256) Ber.: C 65.63 H 4.68 N 10.94 %.
Gef.: C 65.83 H 4.88 N 11.11 %.

Dieses Anil kann nicht durch Kondensation von Anisaldehyd und p-Nitranilin in kalter, alkoholischer Lösung dargestellt werden, selbst nicht durch Erhitzen. Bei allen Versuchen kristallisierte stets wieder p-Nitranilin aus.

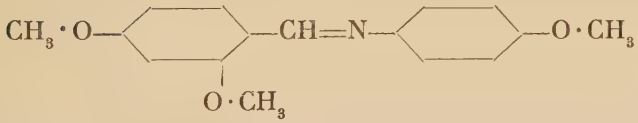
Chlorhydrat:

Das intensiv gelbe Anil gibt ein Chlorhydrat, das nur hellgelb ist. Die Addition der Säure ist also hier zum Unterschied von den andern Fällen mit einer Farbaufhellung verknüpft.

Chlorbestimmung:

0.1524 g Sbst.: 0.0758 g AgCl
$C_{14}H_{13}O_3N_2Cl$ (292,5) Ber.: Cl 12.14.
Gef.: Cl 12.30.

2,4-Dimethoxy-benzal-p-anisidin.



Der schwer zugängliche 2,4-Dimethoxybenzaldehyd ist hergestellt aus Resorcindimethyläther, Blausäure und Aluminiumchlorid nach dem Gattermannschen Verfahren.

2 g des Aldehyds und 1,5 g p-Anisidin kondensieren sich sehr leicht bei zweistündigem Erhitzen auf 120 °. Das beim Erkalten rasch auskristallisierende Kondensationsprodukt wird aus Ligroin umkristallisiert. Schwach grüngelbe Nadeln, die bei 89 ° schmelzen.

Ausbeute 3,1 g oder 91 % d. Th.

Das Anil ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwerer in Ligroin und Benzol. Das Anil bildet sich leicht durch Kon-

0.1824 g Sbst.: 0.4729 g CO_2, 0.1045 g H_2O.
0.1871 g Sbst.: 8,6 ccm N (20 °, 740 mm).
$C_{16}H_{17}O_3N$ (271) Ber.: C 70.85 H 6.27 N 5.16 %.
Gef.: C 70.71 H 6.41 N 5.21 %.

densation von 2,4-Dimethoxybenzaldehyd mit p-Anisidin in äquimolekularen Mengen, die in wenig Alkohol gelöst sind. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung der Anilkristalle.

Chlorhydrat:

Das schwach gelbe Anil liefert unter den angewandten Bedingungen ein orangegelbes Chlorhydrat.

Chlorbestimmung:

0.1623 g Sbst.: 0.0747 g AgCl
$C_{16}H_{18}O_3NCl$ (307,5) Ber.: Cl 11,54.
Gef.: Cl 11.38.

p-Chlor-benzal-p'-anisidin.

3 g p-Chlorbenzaldehyd wurden mit 2,6 g p-Anisidin innig vermischt, dann durch dreistündiges Erhitzen auf 120° kondensiert. Beim Erkalten erhielt man eine farblose Kristallmasse. Das Anil wurde aus Ligroin umkristallisiert. Farblose glänzende Blättchen, die bei 122° schmelzen.

Ausbeute: 4,4 g oder 85 % d. Th.
0.1935 g Sbst.: 0.4847 g CO_2, 0.0866 g H_2O.
0.2341 g Sbst.: 11,8 ccm N (20°, 740 mm).
$C_{14}H_{12}ONCl$ (245,5) Ber.: C 68.42 H 4.89 N 5.70 %.
Gef.: C 68.38 H 5.01 N 5.74 %.

Werden normale alkoholische Lösungen von p-Chlorbenzaldehyd und p-Anisidin zusammengebracht, so scheiden sich die glänzenden farblosen Blättchen des Anils innerhalb 3 Minuten ab. F: 122°.

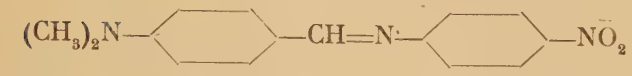
Chlorhydrat:

Das farblose Anil gibt beim Einleiten von HCl in seine gesättigte benzolische Lösung ein gelbes Chlorhydrat.

Chlorbestimmung:

0.1523 g Sbst.: 0.0784 g AgCl
$C_{14}H_{13}ONCl_2$ (282) Ber.: Cl 12.59.
Gef.: Cl 12.74.

p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin.



Diese Substanz wurde bisher stets über das Salz hergestellt [36]).

Kondensiert man wie oben äquimolekulare Mengen von p-Dimethylaminobenzaldehyd und p-Nitranilin durch drei- bis fünfstündiges Erhitzen auf 120°, so findet keine bemerkbare Anilbildung statt.

Da es sich nach den im theoretischen Teil näher beschriebenen Anschauungen bei der Anilbildung um einen Gleichgewichtsprozeß zwischen Aldehyd, Amin, Molekülverbindung, Anil und Wasser handelt, so muß auch die direkte Kondensation möglich sein, wenn es gelingt, durch Wegschaffen des Wassers das Gleichgewicht zugunsten des Anils zu verschieben.

Das Wasser wurde durch ein überströmendes Gas weggeschafft. Um zugleich Oxydation zu vermeiden, nahm ich Wasserstoff, der durch Durchleiten in Waschflaschen mit $KMnO_4$, konz. Schwefelsäure und Röhren mit Natronkalk gereinigt und sorgfältig getrocknet wurde.

Um festzustellen, in welcher Zeit die Reaktion vollständig verläuft, wurde das Wasser in einem $CaCl_2$-Rohr aufgefangen, wie solche zur Wasserbestimmung bei Elementaranalysen verwendet werden.

Durch einen blinden Versuch wurde vorher festgestellt, daß bei mehrstündigem Erhitzen von p-Dimethylaminobenzaldehyd allein auf 120° keine bemerkbare Gewichtszunahme des angeschalteten $CaCl_2$-Rohres stattfand.

2,98 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 2,76 g p-Nitranilin wurden zu einem quantitativen Versuch zur Bestimmung der Wasserabspaltung innig vermischt. Das genaue Gewicht der Mischung betrug 5,8024 g. Dann wurde auf 120° erhitzt. Nach den in der folgenden Tabelle angegebenen Zeitabschnitten wurde der Versuch abgebrochen und das $CaCl_2$-Rohr gewogen.

[36]) C. r. 134, 550; C. 1902 I, 874; Beilstein III, 22.

Zeit in Stunden	abgespaltene Wassermenge in g
2	0.14
4	0.19
8	0.24
12	0.27
24	0.3001
36	0.3155
48	0.3489
60	0.3515

Die der Theorie entsprechende berechnete Menge beträgt 0.3565 g. Wie man sieht, verläuft die Reaktion annähernd quantitativ. Man erhält das Anil in glänzenden orangegelben Blättchen vom F: 199°.

Mit dieser Methode wurde zugleich ein Vergleichsmaßstab für die Schnelligkeit bzw. Leichtigkeit der Anilbildung gefunden.

Die Methode kann natürlich nur da angewandt werden, wo Aldehyd und Amin bei der Kondensationstemperatur nicht merklich flüchtig sind.

Die Synthese dieses Anils gelang auch in alkoholischer Lösung unter Zusatz einer Spur HCl als Katalysator, während ohne diesen Zusatz die Anilbildung höchstens nur in Spuren stattfand, auch bei sehr langem Kochen.

0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd wurden mit 0,45 g p-Nitranilin in 15 ccm Alkohol unter Zusatz eines Tropfens n/10 HCl eine halbe Stunde lang gekocht. Die Flüssigkeit ist rot; nach dem Abkühlen und längeren Stehen schied sich trotz Schüttelns und Impfens nichts aus. Erst als etwas Alkohol abgedunstet wurde, erschienen orangegelbe Kristalle, die einen Schmelzpunkt von 199° hatten. Als der größte Teil des Alkohols abgedunstet war, erhielt man die Hauptmenge des p-Dimethylaminobenzal-p'-nitranilins. Die Ausbeute betrug im besten Fall nur 55 % der Theorie.

Aus der auffallend roten Farbe müssen wir, wie bereits im theoretischen Teil erwähnt ist, schließen, daß die Molekülverbindung diesmal in verhältnismäßig großer Konzentration vorhanden ist. Da aus der alkoholischen Lösung erst beim Eindampfen auf ca. 1/3 des ursprünglichen Volumens Anil auskristallisiert, kann dieser nur in geringer Konzentration vorhanden sein. Wenn aber dann durch Eindampfen etwas Anil auskristallisiert, so wird das

Gleichgewicht gestört. Die Molekülverbindung spaltet weiter Wasser ab, die Anilbildung setzt sich fort.

Um zu sehen, ob die rote Farbe der Lösung nicht von einer Molekülverbindung herrührt, bei der die Bildung der beiden Moleküle zwischen Dimethylaminogruppe und Nitrogruppe stattfindet, wurden in denselben Verhältnissen wie oben äquimolekulare Mengen von p-Dimethylaminobenzaldehyd und p-Nitrodimethylanilin in Alkohol gelöst und wie oben eine halbe Stunde lang gekocht. Die Lösung hat in der Kälte eine tiefgelbe Farbe und ändert diese auch beim Erhitzen nicht. Eine alkoholische Lösung von p-Nitrodimethylanilin allein in demselben Verhältnis hat die gleiche gelbe Farbe. Eine Molekülverbindung hat sich demnach nicht gebildet.

Behinderte Anilbildungen.

Für die theoretischen Untersuchungen wären noch einige Anile notwendig gewesen, deren Herstellung nicht gelang, obwohl die Versuchsbedingungen vielseitig variiert wurden.

Der erste Fall betrifft die Kondensation von Salicylaldehydmethyläther mit p-Aminobenzonitril. Der Salicylaldehydmethyläther wurde nach der Methode von Hell und Hofmann[37]) durch Methylieren von Salicylaldehyd mit Dimethylsulfat und Kalilauge gewonnen.

Er wurde zur Kondensation durch Wasserdampfdestillation und nachfolgender Vakuumdestillation gereinigt. Sp. 111° bei 14 mm Hg.

3,5 g Salicylaldehydmethyläther und 3 g p-Aminobenzonitril wurden drei Stunden lang auf 120° erhitzt. Man erhielt ein rotgelbes Öl, das aber nicht erstarrte. Das Öl löst sich leicht im Äther, Alkohol, schwerer in Benzol. Beim Abdunstenlassen der Lösungsmittel erhielt man stets das Öl zurück. Nach sehr langem Stehen kristallisierte aus dem Öl beim Anreiben mit Ligroin eine leicht gelbgefärbte Substanz, die von 81—83° schmolz, aus. Die Kristalle wurden abgesaugt. Der Schmelzpunkt der Substanz legte die Vermutung nahe, daß sie mit p-Aminobenzonitril identisch ist und demnach nicht das gewünschte Anil vorliegt. Wäre die Substanz ein Anil, so müßte man sie aus Essigsäureanhydrid umkristalli-

[37]) B. 38, 1676 (1905).

sieren können, denn dieses Lösungsmittel spaltet Anil nicht. Bei dem Versuch, den Körper aus Essigsäureanhydrid umzukristallisieren, entstanden farblose Nadeln vom F: 203°. Diese Verbindung ist identisch mit dem Acetylderivat des p-Aminobenzonitrils [38]).

Die durch Abfiltrieren von p-Aminobenzonitril erhaltene Ligroinlösung wurde abgedampft, zurück blieb ein gelbes Öl. Die Bestimmung des Siedepunktes von 238° ergab die Identität mit Salicylaldehydmethyläther. Es hatte also keine Kondensation stattgefunden. Während des dreistündigen Erhitzens ist kaum etwas Wasser beobachtet worden, dies läßt ebenfalls schließen, daß keine Kondensation stattgefunden hat.

Die Versuchsbedingungen wurden durch Anwendung wechselnder überschüssiger Mengen von Aldehyd und Amin geändert; die Kondensationstemperatur wurde auf 140, 160 bis zu 180° erhöht; die Reaktionsdauer bis zu zwölf Stunden verlängert. Das Ergebnis blieb stets dasselbe.

Bei der Synthese von p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin, die durch Erhitzen der Bestandteile nicht gelang, ist es möglich gewesen, die direkte Kondensation durch Durchleiten von Wasserstoff zu erzwingen. Diese Methode wurde auch hier angewandt, sie führte aber stets zu dem gelbroten Öl, das wie oben in die Bestandteile Aldehyd und Amin zerlegbar war.

Wenn äquimolekulare Mengen von Salicylaldehydmethyläther und p-Aminobenzonitril zusammengebracht werden, so löst sich das Nitril bereits in der Kälte in dem Aldehyd auf, ohne daß eine Trübung, die auf Wasserabspaltung deutete, bemerkt wurde. Man erhielt das gelbrote Öl.

Es wurde dann versucht, das Anil auf dem Weg über das Salz herzustellen. Das rote Öl wurde mit konzentrierter und bei einem zweiten Versuch mit verdünnter HCl versetzt, es entstand jedesmal eine halbfeste zähe Masse. Der Versuch, dieses vermeintliche Salz mit Na_2CO_3 zu zerlegen, gelang nicht. Eine Isolierung und Reinigung der gelben Masse war nicht möglich, die Substanz trocknete beim Aufstreichen auf Tonteller nicht. Sie ist vollkommen verharzt. Die gelbe Masse kann nicht das Salz des Anils sein, dafür spricht noch die Tatsache, daß der Salicylaldehydmethyläther allein mit konzentrierter HCl ebensolche gelbe Verharzungen gibt.

---

[38]) C. 1910 I, 75.

Es wurden 3 g p-Aminobenzonitril mit 3,5 g Salicylaldehydmethyläther in 15 ccm Alkohol in der Kälte gelöst. Dann wurde mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten kristallisierte aus der gelben Lösung auch bei tagelangem Stehen nichts aus. Erst nach dem Abdampfen des Alkohols erhielt man wieder das gelbrote Öl. Dieses Öl wurde der Vakuumdestillation unterworfen. Es ging unter ansteigender Änderung des Siedepunktes über, eine einheitliche Substanz liegt deshalb nicht vor. Das Öl siedete von 73—143° bei 14 mm Hg. Es wurden drei Fraktionen von 73—99°, 100—120° und 120—143° aufgefangen. Die Hauptmenge ging zwischen 120—143° über. Wenn ein Anil vorhanden wäre, so müßte es höher sieden. Die aufgefangenen Fraktionen hatten alle dieselbe Farbe. Durch Anreiben mit Ligroin wurde aus allen drei Fraktionen wieder Nitril erhalten. Mit konz. HCl versetzt, gaben die einzelnen Fraktionen die oben angeführten gelben Verharzungen. Ein Anil liegt demnach nicht vor.

Die Kondensation wurde dann noch versucht mit HCl als Katalysator. Zu einer Schmelze der Bestandteile und einer alkoholischen Lösung derselben in den oben angegebenen Verhältnissen wurde je ein Tropfen n/10 HCl gegeben, dann drei Stunden lang auf 120° erhitzt bzw. am Rückflußkühler gekocht. Das Ergebnis war wieder das rote Öl, das sich als Lösung des Nitrils in dem Aldehyd erwies.

Der zweite Fall betrifft die Kondensation von Salicylaldehydmethyläther mit p-Anisidin.

2 g p-Anisidin und 2,2 g des Aldehyds wurden drei Stunden lang auf 120° erhitzt. Man erhielt ein rotbraunes Öl, das nach dem Erkalten und sehr langem Stehen nicht erstarrte. Das Auftreten von H_2O-Tröpfchen während des dreistündigen Erhitzens war nur gering. Das Öl wurde im Vakuum destilliert, es siedete zwischen 89 und 131° bei 12 mm Hg. Wenn ein Anil vorgelegen hätte, so müßte dieses sicher höher sieden. Es wurden drei Fraktionen von 89—100°, 100—115° und 115—131° aufgefangen. Die Fraktionen sind Öle, die alle dieselbe rotbraune Farbe haben. Mit konz. Salzsäure versetzt, tritt bei allen Verharzung ein. Sie verhalten sich allen Lösungsmitteln gegenüber wie das nichtfraktionierte Öl.

Aus dem Verhalten des Öles bei der Vakuumdestillation und dem Verhalten gegen HCl, kann geschlossen werden, daß das rot-

braune Öl die Substanz nicht enthält, daß es eine Lösung des Amins in dem Aldehyd vorstellt. Eine Trennung der Bestandteile, wie oben, ist wegen der großen Löslichkeit der beiden Komponenten in allen Lösungsmitteln nicht gut möglich.

Alle weiteren, beim vorhergehenden Beispiel angeführten Kondensationsversuche, führten auch hier nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

Der dritte Fall der Behinderung betrifft die Kondensation von Benzaldehyd mit p-Aminobenzonitril.

Zu 2,5 g frisch destilliertem Benzaldehyd wurden 3 g p-Aminobenzonitril gegeben. Das Nitril löste sich bei Zimmertemperatur in dem Benzaldehyd leicht auf. Die Lösung wurde drei Stunden lang auf 120° erhitzt; um eine Oxydation des Benzaldehyds zu vermeiden, wurde ein langsamer Wasserstoffstrom durchgeleitet. Eine Wasserabspaltung war kaum sichtbar. Man erhielt ein orangegelbes Öl, das nicht erstarrte. Es riecht intensiv nach Benzaldehyd und gab beim Anreiben mit Ligroin fast farblose Kristalle vom F: 81°. Dieser Schmelzpunkt wies darauf hin, daß es p-Aminobenzonitril sein könnte. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol ergab eine Mischprobe die Identität mit p-Aminobenzonitril. Der Benzaldehyd hatte sich in dem Ligroin gelöst und konnte durch Abdampfen erhalten werden. Eine Kondensation hat also nicht stattgefunden.

Wie oben, gelang auch die Kondensation nicht in alkoholischer Lösung, nicht mit Hilfe von Katalysatoren und auch nicht über das Chlorhydrat.

Eine Verlängerung der Reaktionsdauer bis zu zwölf Stunden, die Erhöhung der Temperatur auf 120, 140, 160, sogar auf 180°, vermochten die Reaktion nicht zu erzwingen. Jeweils lag das eine Mischung der beiden Bestandteile bildende Öl vor, und daran änderten auch Wechsel der Mischungsverhältnisse nichts.

Die Chlorhydrate des p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-dimethylanilins.

Diese [39]) und die folgenden Chlorhydrate sind bereits bekannt, sie wurden nachgemacht, weil sie in der Literatur verschieden an-

[39]) Beilstein IV, 598; IV±, 394; B. 26, 1041 (1893); 28, 111 u. 326 (1895); 35, 2252 (1902); 37, 857 (1904); C. 1904 I, 1206; 1920 III, 84.

gegeben sind und wir für die einzelnen einen andern HCl-Gehalt vermuteten, was auch tatsächlich der Fall war.

Das Anil wurde durch Zusammengehen der alkoholischen Lösungen von p-Dimethylaminobenzaldehyd und p-Dimethylanilin in äquimolekularen Mengen hergestellt. Es fiel sofort aus und wurde in gelben Nadeln erhalten. F: 230°.

Das Anil löst sich in Benzol mit gelber Farbe. Beim Einleiten von HCl fällt sofort ein tiefroter Niederschlag aus. Nach vier Minuten verwandelt sich dieser langsam über orange nach gelb, nach sechs Minuten ist die Umwandlung vollständig. Man saugt den gelben Niederschlag ab. Wenn er nicht sofort in den Exsikkator gebracht wird, so geht er innerhalb zehn Minuten vollständig in den roten über.

Der Chlorgehalt der beiden Verbindungen, die sehr zersetzlich sind, wurde nach der oben angeführten Methode bestimmt.

Wird das gelbe Chlorhydrat in H_2O gebracht, so wird es zunächst rot, dann löst es sich langsam mit orangegelber Farbe.

Chlorbestimmungen:

0.2025 g Sbst.: 0.0968 g AgCl
$C_{17}H_{22}N_3Cl$ (303,5) Ber.: Cl 11.70.
Gef.: Cl 11.83.

0.1527 g Sbst.: 0.2792 g AgCl
$C_{17}H_{24}N_3Cl_3$ (376,5) Ber.: Cl 28.28.
Gef.: Cl 27.92.

Die roten Kristalle stellen also die einfache halochrome Verbindung vor, für sie ist von Möhlau [40]) angegeben worden, daß sie 2 HCl enthielte.

Möhlau hat sein rotes Chlorhydrat durch Erhitzen von p-Dimethylaminobenzaldehyd und p-Amino-dimethylanilin mit ganz verdünnter Salzsäure hergestellt. Nach meinen Versuchen ist dieses Chlorhydrat vollständig identisch mit dem oben erwähnten. Es enthält nur 1 HCl.

Chlorhydrate des Anisal-p-amino-dimethylanilins [41]).

Das zugehörige Anil wurde wie oben hergestellt durch Zusammengeben von alkoholischen Lösungen, die äquimolekulare Men-

[40]) B. 31, 2298 (1898).
[41]) B. 18, 574 (1885); A. 241, 343; C. 1908 I, 1540; Beilstein IV, 598.

gen von Anisaldehyd und p-Amino-dimethylanilin enthalten. Es fällt sofort in gelben Kristallen aus, die bei 139° schmelzen.

Beim Einleiten von HCl in die gesättigte benzolische Lösung des Anils entsteht sofort ein roter Niederschlag, der sich bei weiterem Einleiten von HCl langsam in einen fast farblosen umwandelt. Leitet man noch etwas länger HCl durch, so findet eine geringe Zersetzung statt; die Lösung färbt sich rosa (Farbe der schwach oxydierten p-Amino-dimethylanilinlösung).

Der fast farblose Niederschlag wird an der Luft sofort gelbrot. Bei Zusatz von H_2O wird er sofort rot und löst sich nach dieser Umwandlung mit orangeroter Farbe. Das verhältnismäßig schlechte

Chlorbestimmung:

0.1428 g Sbst.: 0.1213 g AgCl
$C_{16}H_{20}ON_2Cl_2$ (317) Ber.: Cl 22.40.
Gef.: Cl 21.02.

0.1703 g Sbst.: 0.0826 g AgCl
$C_{16}H_{19}ON_2Cl$ (290,5) Ber.: Cl 12.22.
Gef.: Cl 12.01.

Resultat für das gelbliche Chlorhydrat rührt von der außerordentlichen Zersetzlichkeit dieser Verbindung her.

Die reine halochrome Verbindung, welche die rote Farbe zeigt, enthält nur 1 HCl. Bei der schwach gelben hat Addition eines weiteren HCl-Moleküles an die Dimethylaminogruppe stattgefunden.

Versuche zur Darstellung eines Chlorhydrates des p-Nitro-benzal-p'-aminodimethylanilins.

Ein Chlorhydrat dieses bekannten Anils[42]) ist bis jetzt in der Literatur nicht angegeben. Leitet man in die gesättigte benzolische Lösung HCl ein, so wird sie vollkommen entfärbt. Nach fünf Minuten fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich bei weiterem Einleiten von HCl leicht löste. Man erhielt eine vollkommen farblose Lösung, der weiße Niederschlag ist p-Nitrobenzaldehyd.

Wird das Anil mit konz. HCl übergossen, so wird es sofort farblos. Die Lösung erhält die rosa Farbe einer schwach oxydierten p-Amino-dimethylanilinlösung. Die farblose Substanz hat einen

[42]) B. 35, 1239 (1902); C. 1902 I, 1001; 1907 I, 108; Beilstein IV±, 393.

unscharfen Schmelzpunkt von 103°. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol ergibt eine Mischprobe die Identität mit p-Nitrobenzaldehyd.

Das Anil wurde bei allen Versuchen, ein Salz herzustellen, schnell und vollständig gespalten. Auffallend ist, daß dies auch bei dem Versuch durch Einleiten von HCl in die gut getrocknete Lösung von Benzol geschieht, da hier das Wasser nur spurenweise vorhanden sein kann.

Vergleichende Spaltversuche mit HCl.

Der basische Charakter der Anile wurde durch Hydrolysen ihrer Salze verglichen.

Die Spaltversuche mit einer wässerigen HCl scheiden aus, da die Anile in H_2O sehr schwer löslich sind. Um diese Versuche miteinander vergleichen zu können, muß man die Anile in Lösung haben. Zu den Untersuchungen wurden deshalb bei Zimmertemperatur gesättigte, alkoholische Anillösungen hergestellt. Die Vergleichsmethode wurde in der Weise durchgeführt, daß je 10 ccm der Anillösungen mit je 0,2 ccm n/10, n/1 und konz. HCl versetzt wurden. Dann wurden die Farbumschläge beobachtet. Die gesättigten Lösungen wurden verwendet, weil bei ihnen die Farbumschläge am deutlichsten festgestellt werden können. Normale Lösungen können nicht von allen Anilen hergestellt werden, andererseits führt die Herstellung von noch verdünnteren Lösungen bei manchen Anilen eine Verdünnung herbei, bei der die Farbumschläge ganz verwischt werden. Die konz. HCl war eine Säure mit einem Gehalt von 36 %. Die verschiedenen Säurekonzentrationen wurden verwendet, um den Einfluß der steigenden und überschüssigen HCl-Mengen auf die Hydrolyse festzustellen.

In der Hitze sind alle Anilsalze in den alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösungen gespalten, wie der starke Aldehydgeruch und die Farbumschläge zeigen.

Im folgenden wird das Verhalten der einzelnen Anile gezeigt.

Anisal-p-anisidin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . OCH_3$.

Die bei Zimmertemperatur kalt gesättigte alkoholische Lösung des Anils ist vollkommen farblos. Je 10 ccm dieser Lösung wurden mit je 0,2 ccm n/10, n/1 und konz. HCl versetzt. Die Lösungen werden sofort gelb, und zwar ist ihre Farbe um so tiefer, je kon-

zentrierter die Säure ist. Auch bei tagelangem Stehen tritt keine Farbänderung ein. Wir müssen daraus schließen, daß keine oder nur eine ganz geringe Spaltung stattgefunden hat. Je konzentrierter die Säure ist, desto mehr Salz ist vorhanden.

Werden die gelben Lösungen zum Sieden erhitzt, so tritt Entfärbung ein. Beim Abkühlen erscheint die gelbe Farbe wieder, das Salz ist demnach in der Hitze gespalten.

Läßt man die gelben Lösungen etwas abdunsten, so kristallisiert das gelbe Chlorhydrat des Anisal-p-anisidins aus. Wenn natürlich nicht genügend Säure vorhanden ist, so kristallisiert daneben noch Anil aus.

In ganz entsprechender Weise — d. h. werden nicht hydrolysiert — verhalten sich noch folgende Anile:

Anisal-p-amino-dimethylanilin
$CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$.

Die bei Zimmertemperatur gesättigte alkoholische Lösung ist tief gelb. Bei Zugabe von Säure zu den Untersuchungsproben wird die Farbe je nach Konzentration der Säure orange bis fast rot. Diese Farben ändern sich auch bei tagelangem Stehen nicht. Ferner noch

p-Dimethyl-amino-benzal-p'-anisidin
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4O . CH_3$;

p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-dimethylanilin $(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$;

2,4-Dimethoxy-benzal-p'-anisidin
$2,4(CH_3O)_2 . C_6H_3 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$;

p-Dimethylamino-benzal-p'-nitranilin
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$; und

p-Dimethylamino-benzal-anilin
$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$.

Das Verhalten dieses Anils zeigt den viel stärker basisch machenden Einfluß der Dimethylaminogruppe gegenüber dem Methoxyl. Tritt dieses an Stelle der Dimethylaminogruppe im Anisal-anilin, so erhalten wir damit eine Substanz, deren Salz leicht hydrolysiert wird, wie unten ausgeführt.

Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt das p-Chlorbenzal-p'-anisidin $Cl . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$. Die bei Zimmer-

temperatur kalt gesättigte alkoholische Lösung ist farblos. Zu je 10 ccm dieser Lösungen wurden wieder je 0,2 ccm n/10, n/1 und konz. HCl gegeben. Die Lösungen werden momentan gelb; beim Durchschütteln verschwindet die Farbe wieder, je konzentrierter die Säure ist, desto länger hält die gelbe Farbe. Die Zeitunterschiede bei den drei Proben sind: Mit n/10 HCl fast augenblickliche Entfärbung, mit n/1 HCl vergehen 30 Sekunden und mit konz. HCl 1 Minute bis zur Entfärbung.

Die im ersten Moment auftretende gelbe Farbe zeigt, daß ein halochromes Salz entstanden ist, dieses wird rasch gespalten in p-Chlorbenzaldehyd, p-Anisidin und HCl. Das verhältnismäßig stark basische p-Anisidin verbindet sich mit der frei werdenden HCl zu salzsaurem p-Anisidin. Da aber nur eine ungenügende HCl-Menge vorhanden ist, liegt außerdem noch Anil vor, dieses konnte mit NaOH ausgefällt werden.

Die Lösungen wurden dann bis zum Sieden erhitzt, beim Erkalten kristallisierte zunächst nichts aus. Erst nachdem die Hälfte des Alkohols abgedampft wurde, erschien p-Chlorbenzaldehyd. Die Hydrolyse in der Hitze ist also in diesem Fall vollständig.

In diese Gruppe gehören:

Anisal-p-amino-benzonitril
$CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CN$;
Anisal-anilin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$ und
Benzal-p-anisidin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt das p-Dimethylamino-benzal-p'-amino-benzonitril $(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CN$.

Die gelben alkoholischen Lösungen werden bei Zugabe von HCl in den oben beschriebenen Verhältnissen orangerot. Diese Farbe verschwindet beim Durchschütteln wieder und die Lösungen nehmen ihre vorherige gelbe Farbe wieder an.

Wie im oben beschriebenen Fall wird das halochrome Salz rasch zerlegt in p-Dimethylaminobenzaldehyd und p-Aminobenzonitril, das sich mit der frei werdenden HCl zum salzsauren Salz verbindet. Da nicht genügend HCl vorhanden ist, liegt noch freies Anil vor, wie in diesem Fall die gelbe Farbe der Lösung zeigt.

Die verschiedenen Lösungen wurden bis zum Sieden erhitzt, sie entfärbten sich. Beim Abkühlen erschien die gelbe Farbe langsam wieder. In der Hitze tritt also auch hier vollständige Hydrolyse ein.

Entsprechend verhält sich das Piperonal-p-nitranilin.

Ein wieder anderes Verhalten zeigen die beiden Isomeren Anisal-p-nitranilin $CH_3 . O . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$ und p-Nitro-benzal-p'-anisidin $O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$. Die Lösungen in Alkohol sind tief gelb. Bei Zugabe der Säure in obigen Verhältnissen tritt in allen Fällen keine merkbare Farbänderung ein, auch beim Erhitzen nicht.

Aus der Nichtänderung der Farbe sieht man, daß höchstens eine geringe Salzbildung eingetreten sein kann. Die Substanzen sind so schwach basisch, daß sie unter diesen Bedingungen kein Salz bilden.

Die Lösungen wurden mit NaOH behandelt, die Anile fielen in fast quantitativer Menge wieder aus. Es ist also keine Spaltung eingetreten.

Wäre das p-Nitro-benzal-p'-anisidin gespalten, so müßten seine Lösungen farblos sein. Sie verlieren ihre gelbe Farbe nicht einmal bei kurzem Erhitzen.

Die Zerlegung bei Zimmertemperatur geht nur außerordentlich langsam vor sich.

Eine gelbe Lösung von Anisal-p-nitranilin aus 10 ccm gesättigter alkoholischer Lösung, die mit 0,2 ccm n/1 HCl versetzt wurde, zeigte nach zwei Monate langem Stehen noch keine merkbare Farbänderung und auf Zusatz von NaOH fiel das Anil fast quantitativ aus.

Daß bei längerem Kochen diese Anile vollständig gespalten werden, zeigt folgender Versuch:

0,5 g Anisal-p-nitranilin wurden in 25 ccm Alkohol heiß gelöst, dazu wurden 0,2 ccm n/1 HCl gegeben, die Lösung ist gelb. Nach einstündigem Kochen schied sich beim Abkühlen noch Anil aus; nach drei Stunden kristallisierte aus der Lösung p-Nitranilin vom F: 146° aus. In diese Gruppe gehören

Benzal-p-nitranilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . NO_2$ und

p-Nitro-benzal-anilin $O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$.

Es wurden dann noch diejenigen Anile, von denen überhaupt keine Salze dargestellt werden konnten, denselben Versuchen unterzogen.

p-Chlor-benzal-p'-amino-benzonitril $Cl . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CN$. Seine alkoholische Lösung ist farblos, bei Zugabe von HCl bleibt sie farblos. Durch Ausfällen mit NaOH wurde festgestellt, daß das Anil nicht gespalten ist. Auch nicht nach kurzem Erhitzen.

Genau so verhält sich das p-Nitro-benzal-p'-nitranilin und p-Nitro-benzal-p'-amino-benzonitril.

Diese drei Anile wurden aber durch zwei- bis dreistündiges Kochen ihrer angesäuerten alkoholischen Lösungen vollständig gespalten. Beim Abdunsten des Alkohols erhielt man ihre Bestandteile.

Das p-Nitro-benzal-p'-amino-dimethylanilin $O_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$, dessen Ausnahmestellung schon erwähnt wurde, wird bereits in der Kälte von HCl vollständig gespalten.

Das Anil ist schwer löslich in Alkohol, seine gesättigte alkoholische Lösung ist rot. Zu je 10 ccm dieser Lösung wurden je 0,2 ccm n/10, n/1 und konz. HCl gegeben. Die Lösungen wurden entfärbt, und zwar geht die Entfärbung um so rascher, je konzentrierter die Säure ist. Der Alkohol wurde dann bis zur Hälfte abgedampft, dann kristallisierte p-Nitrobenzaldehyd aus.

Das Anil wurde also völlig gespalten.

Zum Vergleich wurde, wie bereits erwähnt, zu diesen Versuchen noch das Auramin herangezogen.

Die kalt gesättigte alkoholische Lösung der freien Base ist farblos. Werden zu je 10 ccm je 0,2 ccm n/10, n/1 und konz. HCl gegeben, so werden die Lösungen orangegelb. Diese Farben ändern sich auch bei langem Stehen nicht. Beim Kochen tritt Farbaufhellung ein, beim Abkühlen erscheint die orangegelbe Farbe wieder. Das Auramin wird demnach nicht gespalten.

Dieser Schluß aus der Farbe ist jedoch unzulässig, denn das Spaltprodukt des Auramins, das Michlersche Keton zeigt fast dieselbe Halochromie. Seine alkoholische Lösung ist farblos, bei Zugabe von Säure wird sie orangegelb, diese Farbe hellt sich beim Kochen etwas auf.

Aus der Farbe der Lösungen dürfen keine Schlüsse gezogen werden.

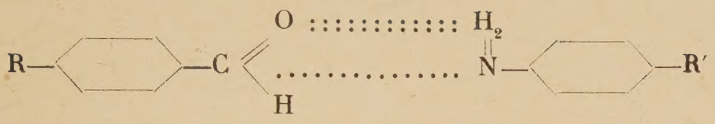
Der Nachweis, daß das Auramin nicht gespalten ist, kann durch Ausfällen mit Ammoniak gezeigt werden. Aus einer mit Säure versetzten Auraminlösung scheidet sich noch nach 5 bis 10 Minuten langem Kochen die freie Base ab. Erst bei längerem Erhitzen tritt Spaltung ein und es erscheint auf Zusatz von Ammoniak Michlersches Keton.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, daß die Konstitution der Anilsalze am besten nach komplexchemischer Auffassung erklärt wird. Die Formulierung mit Hilfe der einfachen Addition von HCl an irgendeinem Teil des Moleküls ist unhaltbar. Die chinoïde Formel ist bei einer größeren Anzahl von Anilsalzen nicht anwendbar. In Analogie mit den Triphenylcarbinolen konnte die Zunahme des basischen Charakters der Anile durch Einführung der beiden Auxochrome, Methoxyl und Dimethylaminogruppe in p-Stellung, bewiesen werden. Die Hydrolysierbarkeit der Anilsalze nimmt durch Substitution mit diesen Auxochromen stark ab. Die Farbe der Salze wird in entscheidender Weise von den Auxochromen beeinflußt. Von den angewandten negativen Substituenten weist die Nitrogruppe eine starke spezifisch antiauxochrome Wirkung auf, sowohl in bezug auf die Farbe, als auch auf die Hydrolysenbeständigkeit der Salze. Die ferner angewandte Nitrilgruppe und der Halogensubstituent haben eine verhältnismäßig schwache Wirkung als Antiauxochrome.

Bei der Bildung der freien Anile wurde als Zwischenprodukt eine Molekülverbindung zwischen Aldehyd und Amin wahrscheinlich gemacht. Sie konnte allerdings nicht in festem Zustand isoliert werden. Die Farbe einiger Lösungen berechtigt aber zur Annahme ihrer Existenz. Die Anilbildung ist ein Gleichgewichtsprozeß zwischen Aldehyd, Amin, Molekülverbindung, Anil und Wasser.

Die Molekülverbindung



kann Wasser abspalten und in das Anil übergehen oder sie wird rückwärts in ihre Komponenten Aldehyd und Amin zerlegt. Diese beiden Vorgänge werden in entscheidender Weise von den in p-Stellungen befindlichen Substituenten beeinflußt. Positive Gruppen am Aldehydrest und negative Gruppen am Aminrest hemmen die Wasserabspaltung, sie begünstigen die Rückwärtszerlegung in Aldehyd und Amin. Umgekehrt fördern negative Gruppen am Aminrest die Abspaltung von Wasser und damit die Anilbildung.

Lebenslauf.

Ich, Eugen Klenk, wurde am 29. September 1903 zu Stuttgart als Sohn des Rechnungsrates Johannes Klenk und seiner Ehefrau Eugenie geb. Schray geboren. Ich besuchte die Oberrealschule in Reutlingen bis zur Reifeprüfung im Frühjahr 1922. Im S. S. 1922 fing ich mit dem Studium der Chemie auf der Universität zu Tübingen an. Im Oktober 1924 legte ich die erste Verbandsprüfung ab, im Juli 1926 das Doktorandum. Anschließend begann ich mit vorliegender Arbeit im Chemischen Laboratorium des Deutschen Forschungsinstitutes für Textilindustrie zu Reutlingen.